

様式 6

論文目録

報告番号	甲 工 乙 工 第 3 号 工 修	氏 名	芝 治 也
学位論文題目	A T Rモードと表面ポラリトンの伝搬距離		
論文の目次			
第 1 章 序論			
第 2 章 表面ポラリトン			
第 3 章 表面ポラリトンの A T Rモード			
第 4 章 S P の伝搬距離測定			
第 5 章 表面凹凸と表面凹凸の L への影響			
第 6 章 結論			
参考文献			
主論文 Surface poraritons in ATR geometry			
H. Shiba, Y. Inoue, M. Haraguchi and M. Fukui, J. Phys. Soc. Jpn 63(1994)324			
Propagation length of surface polaritons			
H. Shiba, M. Haraguchi and M. Fukui, J. Phys. Soc. Jpn. (in press)			
副論文 Studies on surface polaritons in ultrathin films sandwiched by identical dielectrics			
M. Takabayashi, H. Shiba, M. Haraguchi and M. Fukui, J. Phys. Soc. Jpn. 61(1992)2550			
Surface optic waves in ultrathin films bounded			
by identical slightly lossy materials			
M. Takabayashi, H. Shiba, M. Haraguchi and M. Fukui, J. Phys. Soc. Jpn 62(1993)2719			

備考

- 論文題目は、用語が英語以外の外国語のときは日本語訳をつけて、外国語、日本語の順に列記すること。
- 参考文献は、論文題目、著者名、公刊の方法及び時期を順に明記すること。
- 参考文献は、博士論文の場合に記載すること。

様式 7

論文内容要旨

報告番号	甲 工 乙 工 第 3 号 工 修	氏 名	芝 治 也
学位論文題目	A T Rモードと表面ポラリトンの伝搬距離		
内容要旨			
<p>金属-空気界面に局在し伝搬する、表面ポラリトン (S P) の伝搬特性を利用した新しい光学素子が理論計算によって提案されているが、その実現の為に必要不可欠な S P 伝搬の基礎的な研究はほとんどなされていない。そこで本研究では、銅-空気界面の S P の基本的な性質を全反射減衰 (A T R) 配置における S P 特性の検討、伝搬距離の測定評価を行うことにより明らかにすることを目的とした。</p> <p>プリズム、金属、空気からなる 3 層構造の A T R 配置で、S P の分散計算を行った結果、表面モード (S M), 仮想モード (V M) の 2 解を得た。物理的に意味のある解は V M であり、角度走査 A T R 信号との比較から A T R 信号は V M 特性を反映していることが明らかとなった。これにより分散計算解を使って S P 特性を評価することが可能になった。</p> <p>銅蒸着試料で S P の伝搬距離 L を測定した。それと平行して、近赤外域での多波長による A T R 測定から銅の誘電率測定を行い、試料固有のプラズマ角周波数 ω_p と電子緩和時間 τ を決定した。ω_p と τ から計算した L は直接測定値と良く一致し、L が誘電率で評価できることが明らかとなった。試料作製時の蒸着速度制御により τ の蒸着速度依存性が発見され、蒸着速度が速くなると τ が大きな値となり L が長くなる結果となった。</p> <p>平坦ガラス基板上に銅を蒸着した試料の L と、フッ化カルシウム下地膜上の銅膜の S P 伝搬距離 L' の比較を行うと、L' は L に比べて短い値となり、L' の減少割合はフッ化カルシウム膜厚の増加に伴い大きくなった。ガラス基板上の試料の誘電率とフッ化カルシウム下地膜上のそれが異なることが明らかとなり、L と L' の違いは下地膜の影響によって生じた誘電率変化で説明できた。</p>			

散乱光測定を行い、銅膜の表面凹凸を測定した結果、ガラス基板上の銅膜のものに比べてフッ化カルシウム下地膜上の銅膜の凹凸は大きな値となった。これがLに与える影響を理論計算によって検討したところ、赤外波長域（10.6 μm ）で励起されるSPのLには影響しないが、可視光域（632.8nm）では主たる減衰要因となり、Lは凹凸を考慮していないものと比較して1/3程度に減少することが分かった。

これらにより試料誘電率の測定によるSPの伝搬距離評価方法が確立され、SPの伝搬特性を決定づけるものを明らかにできた。従って目的は達成できた。

論文審査の結果の要旨

報告番号	甲 工	第 3 号	氏 名	芝 治 也
	工 修			
審査委員	主 査	福 井 萬壽夫		
	副 査	西 岡 一 水		
	副 査	金 城 辰 夫		
学位論文題目 A T Rモードと表面ポラリトンの伝搬距離				
審査結果の要旨				
<p>全反射減衰（A T R）配置は表面ポラリトン（S P）の励起・検出方法として広く利用されている。この配置でのS PをA T Rモードと言う（第1，2章）。A T Rモードは、プリズムの存在によって種々の奇妙な振る舞い、たとえば、モードの電磁界振幅の増幅など、をすることが知られている。しかし、その振る舞いがどのような物理的意味を持っているか不明であった。本論文は、そのようなA T Rモードが、（i）どのような電磁界の空間分布として存在するか、（ii）奇妙な振る舞いをなぜするのか、（iii）そのような振る舞いは物理的に意味のあることか否か、を完全に解き明かしている（第3章）。さらに、A T Rモードの電磁界を利用するためには、どのような条件でA T Rモードを励起して行えば良いか明確にしている。</p> <p>A T Rモードの励起と検出方法を利用した2－プリズム法を用いて銅膜でのS Pの伝搬距離Lの系統的な研究を行い、S Pの伝搬特性を利用した光デバイス開発への以下のような種々の貴重な情報を提供している（第4，5章）。</p> <p>波長10.6 μmでのLと銅膜誘電率ϵ_{Cu}を近赤外域で測定した。そのϵ_{Cu}からプラズマ角周波数ω_pと電子緩和時間τを決定し、ω_pとτを使って10.6 μmでのϵ_{Cu}をドルーデモデルを用いて求めた。そのϵ_{Cu}を使いLを計算して、実験値と一致することを示した（第4章）。</p> <p>C a F₂膜（膜厚h）上に銅膜を蒸着した場合の伝搬距離L'を測定し、L' / L（Lはガラス基板上銅膜に対するもの）をhの関数として求めた。その結果L' / Lはhの増加と共に減少し、これは、ϵ_{Cu}の変化によって説明できることを示した（第4章）。特に、この結果は、C a F₂膜上では、ϵ_{Cu}は変化しないという従来の推測による議論が誤りであることを示しており、この点が特に高く評価できる。</p> <p>表面凹凸によるLの変化を調べている。Lは、10.6 μmでは凹凸に影響を受けないが、可視域では凹凸に大きな影響を受けることが示された（第5章）。</p> <p>以上のように、A T Rモード特性の解明、S Pの種々の伝搬特性の正確な解析など（第6章）独創性の高い本論文は博士（工学）の学位授与に値するものと判定する。</p>				

ATRモードと
表面プラリトンの伝搬距離

1994年3月

芝 治 也

②

ATRモードと 表面ポラリトンの伝搬距離

1994年3月

芝 治 也

もくじ

第1章 序論.....	1
1-1 本研究の意義.....	1
1-2 参考文献.....	4
第2章 表面ポラリトン.....	5
2-1 表面ポラリトンの電磁界の表式と伝搬距離の定義.....	5
2-1-1 S Pの電磁界の表式.....	5
2-1-2 分散関係と伝搬距離の定義.....	10
2-2 全反射減衰法によるS Pの励起観測.....	14
2-2-1 S Pの励起方法.....	14
2-2-2 Kretschmann配置とOtto配置.....	17
2-3 A T R配置でのS P.....	21
2-3-1 3層構造の反射率と分散関係式.....	21
2-3-2 A T R信号から k_{II} を求める方法.....	24
2-4 参考文献.....	25
第3章 表面ポラリトンのA T Rモード.....	26
3-1 はじめに.....	26
3-2 Kretschmann配置における3層分散解.....	27
3-3 Otto配置における3層分散解.....	33
3-4 2つのモードの妥当性.....	38
3-5 A T R信号とS M, V Mとの関係.....	41
3-6 まとめ.....	45
3-7 参考文献.....	47
第4章 S Pの伝搬距離測定.....	48
4-1 はじめに.....	48
4-2 試料の作製と伝搬距離の測定方法.....	49
4-3 誘電率の測定とLの評価方法.....	52
4-4 平坦ガラス基板上でのL.....	54
4-5 フッ化カルシウム下地膜のLへの影響.....	60
4-6 まとめ.....	66
4-7 参考文献.....	67

第5章 表面凹凸の測定と表面凹凸のLへの影響.....	68
5-1 はじめに.....	68
5-2 表面凹凸の測定方法と評価方法.....	68
5-3 Lにおける表面凹凸の影響の考察.....	74
5-4 まとめ.....	77
5-5 参考文献.....	77
第6章 結論.....	78
6-1 結論.....	78
6-2 参考文献.....	80
謝辞.....	80
業績.....	81

第1章 序論

1-1 本研究の意義

近年様々な技術革新が行われているが、とりわけ電子工学や光デバイスの分野での発展は目を見張るものがある。その発展と共に素子の微細化の問題が重要課題となっている。集積回路は年毎に集積度を増しそれに伴い内部の配線もどんどん微細なものとなっている。配線の幅が $1\mu\text{m}$ をきった現在、そこを通過する電子の物性はもはやバルクのそれのみではない。例えば、配線材料であるアルミニウムや金、銀、銅といった金属の電子密度分布は表面からはみ出し空気-金属間に特異な場を形成することが知られており¹⁾、これはバルク材料や厚い膜の場合には無視できたが、薄膜の物性に重大な影響を与えることになる。したがって金属薄膜や表面界面の物性をバルク材料のもので仮定することができないため、このような物性の究明は緊急の課題となった。

Yanoら²⁾は、金属膜の真空蒸着を行いながら、全反射減衰法によりその誘電率の変化を測定し、金属薄膜の物性測定を行った。金、銀、銅およびアルミニウムの誘電率は、金属膜厚が $40(\text{nm})$ ないし $50(\text{nm})$ であればバルクのものとほぼ等しいが、膜厚減少にともない誘電率の実部は負から徐々に増えていき、虚部は徐々に増加する傾向を示す。また $10(\text{nm})$ 以下においては劇的に変化して誘電率の実部が正となる。(図1-1)これは金属の連続膜ではなく金属粒子が基板上に島状に点在している²⁾ものを平らな膜として取り扱ったためで、このような膜厚ではバルク材料とは異なった取り扱いをしなければならない。

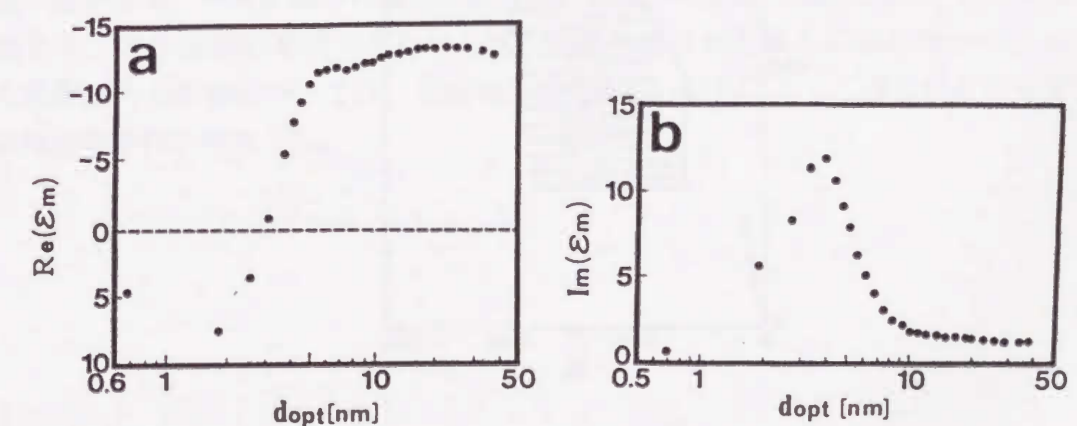


図1-1 銅蒸着膜誘電率の膜厚依存性

$\text{Re}(\epsilon_m)$ は誘電率の実部、 $\text{Im}(\epsilon_m)$ は誘電率の虚部を意味し、 d_{opt} は蒸着膜の光学膜厚を表している。(文献2より転写)

また一方では、その様なバルクの状態と違う表面界面のみで生じる様々な現象を積極的に利用して、従来なかった新しい素子を開発しようとする動きがある。例えば金属と誘電体界面にある素励起と光が結合した、界面局在モードである表面プラズモンポラリトン(S P)は、界面に高いエネルギー密度を集中させて界面に沿って伝搬していくが³⁾、これを利用する方法がある。

AgranovichとLeskova⁴⁾は、銀基板上に配置した厚さ5(nm)の半導体(ガリウム砒素)のステップ端に界面を伝搬してきたS Pが入射されると、入射S Pと他端で反射したS Pが干渉を起こし、ステップからの透過S Pにおいて双安定を含んだ多安定現象が生じることを理論計算によって示した。(図1-2)

銀-空気界面を伝搬してきたS Pは、ステップの入射端部の角で散乱され銀-ガリウム砒素界面とガリウム砒素-空気界面を伝搬するS Pに変換されるが、この2つのS Pは界面を伝搬した後にステップの端に到達しその角で再び散乱を受け銀-空気界面を伝搬するS Pとなる。一方入射、反射S Pの干渉によってステップの内部に定在波状の大きな密度を持った電磁場が形成され、この電磁場が銀-ガリウム砒素界面およびガリウム砒素-空気界面を伝搬するS Pに摂動を与えるために図1-2のような多安定現象が生じる⁴⁾。

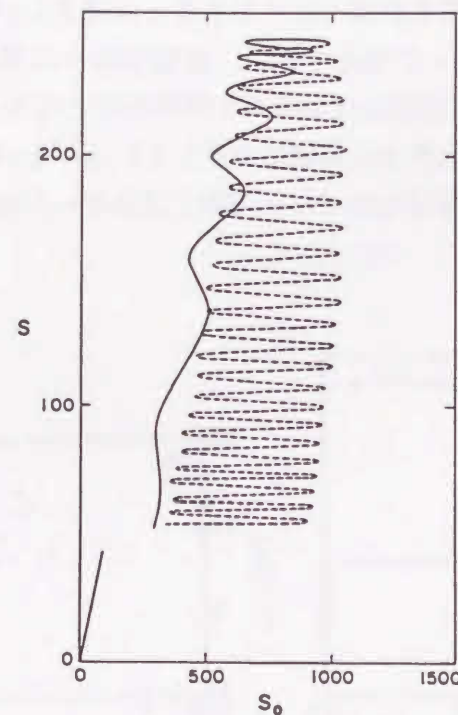


図1-2 S Pの伝搬を利用した多安定現象

S_0 は銀膜上のガリウム砒素ステップへの入射S P強度、
Sは透過S P強度である。(文献4より転写)

Okamotoらは非線形媒質へエネルギーを注入するのにS Pを利用することによって、光を直接入射する場合と比較して1/1000以下の入射光強度で双安定現象を起こすことができることを理論計算によって示した⁵⁾。

このように、界面に局在しているS Pの性質を利用した新しい光学素子の理論的検討が広く行われている。上で述べた2つの光学素子の実現の為に、界面に局在しているS Pの電磁場の強度(S Pのエネルギー)分布や伝搬特性を知る必要がある。ところが、そのようなS Pの基本的性質の検討は十分なされていない。

S Pは指数関数的に減衰しながら空気-金属界面を伝搬するが、幾つかのグループ^{6, 7, 8, 9)}によって測定された伝搬距離の測定値はそれぞれ大きく異なっている。また伝搬距離は理論的には金属の誘電率に依存するが、Zhizhinら⁸⁾はこの関係に着目し銅-空気界面でのS Pの伝搬距離から銅の誘電率を決定している。しかし、伝搬距離測定によらない方法で金属の誘電率測定を行い、同一試料で測定したS Pの伝搬距離とを比較検討した研究は未だ無く、伝搬距離と金属誘電率の関係を明確にする必要がある。

Mills¹⁰⁾によれば界面に表面凹凸が存在するときにはS Pの伝搬損失が増大しS Pの伝搬距離は減少するが、実際に金属の表面凹凸を測定しこれを実験的に確かめた例はない。

そこで本研究の目的は、新型の光学素子実現の為に必要不可欠な知識である、S Pの伝搬、減衰の基本的性質を反映するS Pの伝搬特性を明らかにすることを第一の目的とし、その過程においてS Pの伝搬距離と誘電率の関係も含めたS P伝搬の観測、評価方法を確立することを第二目的とした。

そのためにまずS Pの分散関係をもとめモード解析をおこない、S P励起条件、電磁場の空間分布、伝搬距離の理論的な検討を行った。その後、実際に空気-金属界面を伝搬するS Pの伝搬距離測定を行い、試料の誘電率の測定値との比較検討を行った。また表面凹凸の影響については、表面凹凸測定を行いそれによって得られた値を用いて理論計算を行い考察した。

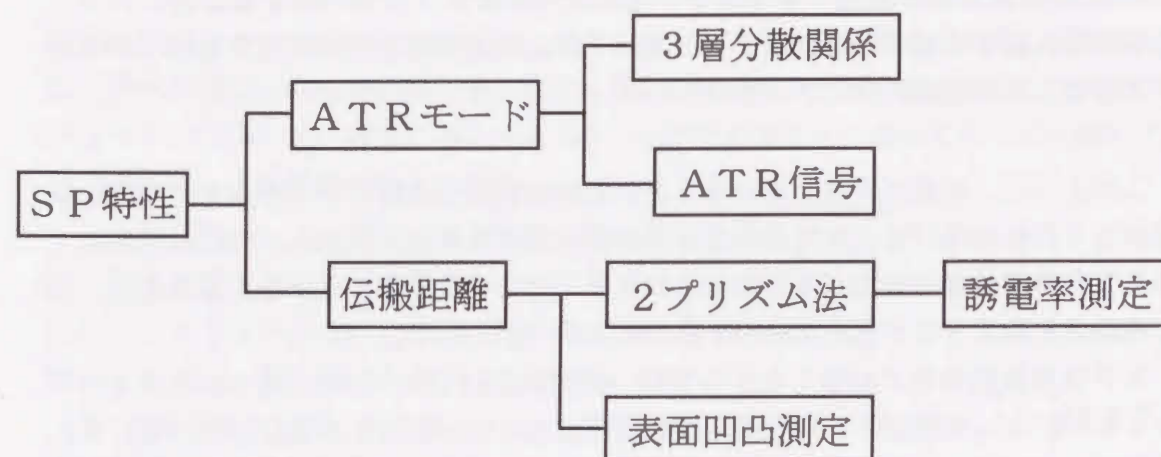


図1-3 本研究の構成図

1-2 参考文献

- 1) J. E. Sipe: Surf. Sci. **84**(1979)75
- 2) M. Yano, M. Fukui, M. Haraguchi and Y. Shintani: Surf. Sci. **227**(1990)129
- 3) A. Otto: Surface Polariton, ed. V. M. Agranovich and A. A. Maradudin(North-Holland, Amsterdam, 1982)P. 177
- 4) V. M. Agranovich and T. A. Leskova: Progress in Surf. Sci. **29**(1988)169
- 5) T. Okamoto, M. Haraguchi and M. Fukui: J. Phys. Soc. Jpn. **61**(1992)1549
- 6) J. Schoenwald: Polaritons, ed. E. Burstein(Pergamon Press Inc., New York, 1974)P. 139
- 7) J. D. McMullen: Solid State Commun., **17**(1975)331
- 8) D. A. Bryan, D. L. Begley, K. Bhasin, R. W. Alexander, R. J. Bell and R. Gerson: Surf. Sci., **57**(1976)53
- 9) G. N. Zhizhin, M. A. Moskalova, E. V. Shomina and V. A. Yakovlev: Surface Polaritons, ed. V. M. Agranovich and D. L. Mills(North-Holland, Amsterdam, 1982)P. 93
- 10) D. L. Mills: Phys. Rev. B **12**(1975)4036

第2章 表面ポラリトン

2-1 表面ポラリトンの電磁界の表式と伝搬距離の定義

2-1-1 電磁界の表式と反射率の表式¹⁾

図2-1のように $z = 0$ を境界として光学不活性媒質1, 光学活性媒質2からなる系において考える。ここで光学活性媒質とは誘電関数の実部が負の物質であり(例えば, 可視域より長波長域での金, 銀, 銅など), 光学不活性媒質とは真空のように誘電関数の実部が正であることを意味する。このような配置の境界においてフォトンと表面分極波が相互作用して励起される表面電磁波モードが, 表面ポラリトン(SP: Surface Polariton)である。表面分極波は光学活性媒質の表面付近にだけ存在する分極波で, その本質は波の伝搬方向と同じ方向に電磁場の疎密を持つ縦波である。

表面分極波には表面光学フォノン, 表面励起子, 表面プラズモンなどがあるが, これらの作用はそれぞれの微視的な作用を全て, 媒質の電磁応答にたいする巨視的な関数である誘電関数に組み込んで, Maxwell方程式を解くことによって表現することができる。Maxwell方程式から表面ポラリトンの電磁界の表式と分散式をもとめ, その性質について考えることにする。

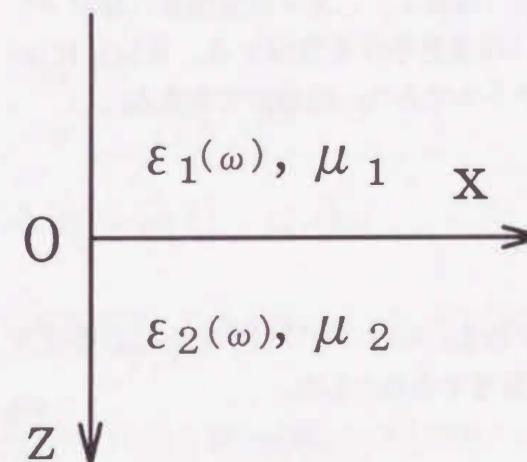


図2-1 2層構造

自由電荷, 電流が存在しない場合のMaxwell方程式は, 以下のように書ける。

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2-1) \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2-2)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2-3) \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \quad (2-4)$$

太字は位置 (x, y, z) に関するベクトルであることを意味する。また物質方程式は、

$$\mathbf{D} = \varepsilon(\omega)\mathbf{E} \quad (2-5) \quad \mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (2-6)$$

である。印加電磁場の角周波数 ω の関数 $\varepsilon(\omega)$ は誘電関数であり、 μ は透磁率である。

$z = 0$ で $x - y$ 平面(媒質 1, 2 の界面)に沿って x 方向に伝搬し、界面から $\pm z$ の方向へ遠ざかるにつれて減衰するような波である表面波の性質を持った解を得るために、媒質中の表面ポラリトンの電磁界を次のように表すことにする。

$$\mathbf{E}_{1,2}(x, z, t) = \mathbf{E}_{1,2}(z) \exp\{i(\omega t - k_{\parallel} x)\} \quad (2-7)$$

$$\mathbf{H}_{1,2}(x, z, t) = \mathbf{H}_{1,2}(z) \exp\{i(\omega t - k_{\parallel} x)\} \quad (2-8)$$

ここで添え字 1, 2 は、それぞれ光学不活性媒質(媒質 1)、光学活性媒質(媒質 2)を表し、 k_{\parallel} は界面に沿った波数である。また i は虚数単位を意味する。 $\mathbf{E}(z)$, $\mathbf{H}(z)$ は、それぞれ電界、磁界の振幅と方向を表すベクトルであり、各成分で表すと、

$$\mathbf{E}(z) = E_x \mathbf{x} + E_y \mathbf{y} + E_z \mathbf{z} \quad (2-9)$$

$$\mathbf{H}(z) = H_x \mathbf{x} + H_y \mathbf{y} + H_z \mathbf{z} \quad (2-10)$$

となる。 $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$ は各座標軸の単位方向ベクトルである。式(2-1)に式(2-4, 6~10)を代入して、次式が得られる。ただし各媒質は等方性媒質であるとした。

$$-\frac{dE_y}{dz} \mathbf{x} + \left(\frac{dE_x}{dz} + ik_{\parallel} E_z \right) \mathbf{y} - ik_{\parallel} E_y \mathbf{z} = -i\omega\mu (H_x \mathbf{x} + H_y \mathbf{y} + H_z \mathbf{z}) \quad (2-11)$$

各方向成分を見ると、 x 方向成分においては E_y と H_x 、 y 方向成分では E_x , E_z と H_y 、 z 方向成分は E_y と H_z というふうに電界と磁界の相異なる成分の関係式となっている。

同様に式(2-2)に式(2-5~10)を代入して

$$-\frac{dH_y}{dz} \mathbf{x} + \left(\frac{dH_x}{dz} + ik_{\parallel} H_z \right) \mathbf{y} - ik_{\parallel} H_y \mathbf{z} = i\omega\mu (E_x \mathbf{x} + E_y \mathbf{y} + E_z \mathbf{z}) \quad (2-12)$$

を得る。こちらも x 方向成分においては H_y と E_x 、 y 方向成分では H_x , H_z と E_y 、 z 方向成分は H_y と E_z というふうに電界と磁界の相異なる成分の関係式となっている。

図2-1の系における電磁界(光)は、電界が y 方向成分しかなく磁界は x, z 成分を持つような直線偏波(直線偏光)と、磁界が y 方向成分しかなく電界は x, z 成分を持つような直線偏波の2種類の直線偏波によって表すことができる。前者は、伝搬軸を含み界面と垂直な平面(入射平面)である $x - z$ 平面に対して電界が垂直なので、TM波(Transverse Electric wave)、後者は同様に磁界が入射面にたいして垂直なのでTE波(Transverse Magnetic wave)と呼ばれる。

したがって式(2-11, 12)はTE波に関する E_y , H_x , H_z を関係づける3つの方程式と、TM波に関する H_y , E_x , E_z を関係づける3つの方程式に分離できることがわかる。

TM波に対する連立方程式は、

$$\frac{dE_x}{dz} + ik_{\parallel} E_z = -i\omega\mu H_y \quad (2-13)$$

$$-\frac{dH_y}{dz} = i\omega\varepsilon E_x \quad (2-14)$$

$$-k_{\parallel} H_y = \omega\varepsilon E_z \quad (2-15)$$

であるので、このとき E_x について以下のような波動方程式が得られる。

$$\frac{d^2 E_x}{dz^2} = (k_{\parallel}^2 - \omega^2 \varepsilon \mu) E_x \quad (2-16)$$

ここで

$$k_{\parallel}^2 - \omega^2 \varepsilon \mu = \alpha^2 \quad (2-17)$$

と置き換えて波動方程式は(2-18)式のようにできる。 E_z , H_y に関しても同様に、(2-19, 20)式ようになる。

$$\frac{d^2 E_x}{dz^2} = \alpha^2 E_x \quad (2-18)$$

$$\frac{d^2 E_z}{dz^2} = \alpha^2 E_z \quad (2-19)$$

$$\frac{d^2 H_y}{dz^2} = \alpha^2 H_y \quad (2-20)$$

式(2-18~20)の波動方程式は媒質 1, 2 いずれでも成立する方程式であり, α は減衰定数の性格を持つものであるから, その符号には注意しなければならない。表面波である為には, $\alpha^2 > 0$ (2-21) でなければならない。

まず媒質 1 ($z < 0$) で考える。式(2-3), (2-18, 19)より $z \rightarrow \infty$ で発散しないような, 物理的に意味のある解の電場は, 次のようになる。

$$E_1(x, z, t) = \left(x + \frac{ik_{\parallel}}{\alpha} z \right) E_{01} \exp\{i(\omega t - k_{\parallel} x)\} \exp(\alpha z) \quad (2-22)$$

また式(2-15)より磁界は,

$$H_1(x, z, t) = -i\omega \frac{\epsilon_1(\omega)}{\alpha} y E_{01} \exp\{i(\omega t - k_{\parallel} x)\} \exp(\alpha z) \quad (2-23)$$

となる。ここで c は真空中の光速であり, 真空の誘電率 ϵ_0 , および透磁率 μ_0 との間
の関係 $c = 1/(\epsilon_0 \mu_0)^{1/2}$ により変換したものである。

$$\text{ここで } \alpha = \sqrt{k_{\parallel}^2 - \epsilon_1 \mu_1 \left(\frac{\omega}{c}\right)^2} \quad (2-24) \text{ であり, } \alpha > 0 \text{ である。}$$

ϵ_{1r}, μ_{1r} は媒質 1 の比誘電率および比透磁率である。ここでは MKS 単位系で式や物理量を取り扱っているが, これ以後簡単化の為に, 比誘電率, 比透磁率を単に誘電率, および透磁率と呼ぶことにし, 記号も ϵ, μ とし, $\epsilon(\omega)$ も単に ϵ と表記することにする。このルールに従って式(2-24)を改めて書くことにする。

$$\alpha = \sqrt{k_{\parallel}^2 - \epsilon_1 \mu_1 \left(\frac{\omega}{c}\right)^2} \quad (2-24)'$$

式(2-22, 23)において E_{01} は積分定数であり, 物理的には電界の x 成分の振幅の最大

値を表している。ここに示した電磁場は x 方向に伝搬し, 界面から離れるに従って指数関数的に減衰するような解である。(故に $\alpha > 0$ でなければならない。) これは系に境界があるが故に生ずる解である。

$z > 0$ の光学活性媒質内でも同様に, 界面から離れるに従って指数関数的に減衰するような解を得ることができる。

$$E_2(x, z, t) = \left(x - \frac{ik_{\parallel}}{\beta} z \right) E_{02} \exp\{i(\omega t - k_{\parallel} x)\} \exp(-\beta z) \quad (2-25)$$

$$H_2(x, z, t) = i\omega \frac{\epsilon_2}{\beta} y E_{02} \exp\{i(\omega t - k_{\parallel} x)\} \exp(-\beta z) \quad (2-26)$$

$$\beta = \sqrt{k_{\parallel}^2 - \epsilon_2 \mu_2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^2} \quad (2-27) \quad (\beta > 0)$$

これら(2-22~27)式が TM 波における表面波の電磁界であり表面ポラリトンの電界磁界の表式である¹⁾。

つぎに TE 波の表面波に対応する解を求めてみよう。式(2-11, 12)から TE 波に対応する電磁界成分 (E_y, H_x, H_z) を抜き出すと,

$$\frac{dH_x}{dz} + ik_{\parallel} H_z = i\omega \mu E_y \quad (2-28)$$

$$\frac{dE_y}{dz} = i\omega \epsilon H_x \quad (2-29)$$

$$k_{\parallel} E_y = \omega \epsilon H_z \quad (2-30)$$

これらから TM 波の場合の式(2-18~20)と同様に次の 3 つの波動方程式を得る。

$$\frac{d^2 H_x}{dz^2} = -\alpha^2 H_x \quad (2-31)$$

$$\frac{d^2 H_z}{dz^2} = \alpha^2 H_z \quad (2-32)$$

$$\frac{d^2 E_y}{dz^2} = \alpha^2 E_y \quad (2-33)$$

α の定義は式(2-17)で既にしてある通りである。一見 TM 波の場合と同じに見えるが、(2-31)式右辺に負符号が付いているために、これらから得られる電磁界は、

$$H_z, E_y \propto E_{01} \exp\{i(\omega t - k_{11}x)\} \exp(-\alpha z) \quad (2-34)$$

$$H_x \propto E_{01} \exp\{i(\omega t - k_{11}x)\} \exp(-i\alpha z) \quad (2-35)$$

となり式(2-34)から明らかなように、電界 E_y と磁界の z 成分 H_z は界面から遠ざかるのに伴い指数関数的に減衰するが、式(2-35)で表された磁界の x 成分は、 $\exp(-i\alpha z)$ で示されるように $+z$ 方向への進行波であり界面に局在していない。したがって TE 波では(2-28~30)式を満足する表面波は存在しないことになる ¹⁾。

2-1-2 SP の分散関係と伝搬距離

式(2-22~27)において $z = 0$ の境界条件を考慮する。境界において E, H の接線成分および D, B の垂直成分は、連続でなければならないので以下の条件を満足する必要がある。

$$E_1 = E_2 \quad (2-36) \quad -\frac{\epsilon_1}{\alpha} E_1 = \frac{\epsilon_2}{\beta} E_2 \quad (2-37)$$

これらより

$$\epsilon_2 = -\frac{\beta}{\alpha} \epsilon_1 \quad (2-38)$$

式(2-38)の負符号は、界面から $\pm z$ 方向にフィールドが指数関数的に減衰する結果現れるものであり、 α, β 共に正であるから $\epsilon_1 \epsilon_2 < 0$ (2-39) でなければならない。

また式(2-38)を両辺 2 乗し(2-24, 27)を代入すると式(2-40)を得る。また各媒質の透磁率が等しいと仮定すると(強磁性体以外では $\mu_1 = \mu_2 = 1$ が成立する)、式(2-41)

のように簡単な形で表すことができる。

$$k_{11}^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 (\epsilon_1 \mu_2 - \epsilon_2 \mu_1)}{(\epsilon_1 - \epsilon_2)(\epsilon_1 + \epsilon_2)} \quad (2-40)$$

$$k_{11} = \left(\frac{\omega}{c}\right) \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{(\epsilon_1 + \epsilon_2)}} \quad (2-41)$$

これらは SP の存在条件を満足する、角振動数 ω と界面方向の波数 k_{11} の関係を示しているので 表面ポラリトンの分散関係式 と呼ばれる。

また式(2-40)において $\mu_1 = \mu_2 = 1$ とし、(2-39)の関係を考慮すると $\epsilon_1 + \epsilon_2 < 0$ (2-41)

がえられる。これと式(2-39)を満足する誘電関数を持った媒質によって構成されている界面にのみ SP は存在できることになる。

単位面積を通過する電磁波のエネルギー密度、すなわち時間平均ポインティングベクトル S を計算することによりエネルギーの流れをみる。 S は $S = \text{Re}(1/2 E \times H^*)$ で表されるので、媒質 1, 2 での一般的なポインティングベクトルは式(2-22~27)より、

$$S_1 = (S_{x1}x + S_{z1}z) \exp 2\{-\text{Im}(\omega)t + \text{Im}(k_{11})x + \text{Re}(\alpha)z\} \quad (2-42)$$

$$S_{x1} = \text{Re}(-E_z \times H_y^*) = \frac{|E_{01}|^2}{2|\alpha|^2} \text{Re}[ik_{11}(i\omega \epsilon_1)^*] \quad (2-43)$$

$$S_{z1} = \text{Re}(E_x \times H_y^*) = -\frac{|E_{01}|^2}{2|\alpha|^2} \text{Re}[\alpha^*(i\omega \epsilon_1)^*] \quad (2-44)$$

$$S_2 = (S_{x2}x + S_{z2}z) \exp 2\{-\text{Im}(\omega)t + \text{Im}(k_{11})x - \text{Re}(\beta)z\} \quad (2-45)$$

$$S_{x2} = \frac{|E_{02}|^2}{2|\beta|^2} \text{Re}[ik_{11}(i\omega \epsilon_2)^*] \quad (2-46)$$

$$S_{z2} = \frac{|E_{02}|^2}{2|\beta|^2} \text{Re}[\beta^*(i\omega \epsilon_2)^*] \quad (2-47)$$

となる。式中の $\text{Re}()$, $\text{Im}()$ はそれぞれ複素数の実部、虚部を取り出すことを意味してい

る。また*印は複素共役を表している。式(2-42, 45)の指数関数部に注目すると $\text{Im}(\omega), \text{Re}(\alpha), \text{Re}(\beta) > 0$ のとき、 $S_{1,2}$ は時間の経過と共に減少し、また界面から遠ざかるほど減少することになる。

界面から遠ざかるに連れ S は指数関数的に減少しその大きさが $1/e$ になる距離をエネルギーのしみ込み深さ (Penetration Depth) と呼ぶ。しかし一般にはエネルギーのしみ込み深さよりも、電磁場のしみ込み深さを言うのでここでもそれに倣う²⁾。式(2-22, 25)から分かるように電界の強度が $1/e$ になるまでの距離 (界面からの相対距離) は、媒質 1 では $1/\alpha$ 、媒質 2 では $1/\beta$ であり、これを ξ とすると

$$\xi_1 = 1/\alpha \quad (2-48) \quad \xi_2 = 1/\beta \quad (2-49)$$

となる。

ξ は SP を使って界面の物性測定を行うときには、その測定によって界面からどのくらいの深さまでの物理現象を観測しているのかを決定する重要な値である。

— $\epsilon_1 = 1$ (空気) / $\epsilon_2 = -11.2 - i1.01$ (波長 632.8 nm) の銅、第 5 章より) の場合、
 $\xi_1 = 322$ (nm), $\xi_2 = 28$ (nm) である—

例えば薄膜の表面物性を測定するときには、 ξ よりも測定対象の膜厚が極端に薄い場合 SP の電磁場が膜を通過してしまうため膜の存在を感じずに明確な応答が観測できず、物性測定ができないことが起こり得る。

また式(2-42, 45)を見ると、指数関数部で x に関しては $\exp\{2\text{Im}(k_{\parallel})x\}$ となっており、一見 $x \rightarrow \infty$ では発散しそうだが、式(2-41)に ϵ_1, ϵ_2 の具体的な値を代入して計算すれば分かるように $\text{Im}(k_{\parallel}) < 0$ となるので — 例えば $\epsilon_1 = 1, \epsilon_2 = -2 - i1, \omega/c = 1$ では $k_{\parallel} = 1.56 - i0.25$ となる — やはり x の増大において S は減少することとなる。

SP のエネルギーが $1/e$ に減衰するまでの距離を SP の伝搬距離 L と定義する²⁾ と、 SP のエネルギーが $\exp\{-|2\text{Im}(k_{\parallel})|x\}$ に比例するので

$$L = \frac{1}{|2\text{Im}(k_{\parallel})|} \quad (2-50)$$

となる。式(2-41)を解いた結果得られる k_{\parallel} を代入することによってその構造での SP の伝搬距離 L が計算できる。この式は SP の伝搬距離の理論式の原点であり、以後の節で述べるような 3 層構造やより多くの媒質からなる系においても、その系での SP の界面方向の波数 k_{\parallel} さえ計算することができれば、直ちに L の理論値を得ることができる便利な式である。

SP のまとめ

1) 誘電率条件 $\epsilon_1 + \epsilon_2 < 0, \epsilon_1 \epsilon_2 < 0$ を満足する誘電率を持った媒質で構成された界面で SP は存在できる。式(2-39, 42)

2) SP の分散式は $k_{\parallel} = \left(\frac{\omega}{c}\right) \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{(\epsilon_1 + \epsilon_2)}}$ (2-41) で表される。

(これを 2 層での SP の分散式と呼ぶ。)

3) k_{\parallel} から SP の伝搬距離 L は次式で計算できる。 $L = \frac{1}{|2\text{Im}(k_{\parallel})|}$ (2-50)

4) SP は TM 波のみ存在する。 SP の電磁界の表式は次のようになる。
 (添え字は媒質 1, 2 を意味する。)

$$E_1(x, z, t) = \left(x + \frac{ik_{\parallel}}{\alpha} z\right) E_{01} \exp\{i(\omega t - k_{\parallel} x)\} \exp(\alpha z) \quad (2-22)$$

$$H_1(x, z, t) = -i\omega \frac{\epsilon_1(\omega)}{\alpha} y E_{01} \exp\{i(\omega t - k_{\parallel} x)\} \exp(\alpha z) \quad (2-23)$$

$$E_2(x, z, t) = \left(x - \frac{ik_{\parallel}}{\beta} z\right) E_{02} \exp\{i(\omega t - k_{\parallel} x)\} \exp(-\beta z) \quad (2-25)$$

$$H_2(x, z, t) = i\omega \frac{\epsilon_2}{\beta} y E_{02} \exp\{i(\omega t - k_{\parallel} x)\} \exp(-\beta z) \quad (2-26)$$

$$\alpha = \sqrt{k_{\parallel}^2 - \epsilon_1 \mu_1 \left(\frac{\omega}{c}\right)^2} \quad (2-24)' \quad \beta = \sqrt{k_{\parallel}^2 - \epsilon_2 \mu_2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^2} \quad (2-27)$$

($\alpha, \beta > 0$)

2-2 全反射減衰法によるSPの励起と観測

2-2-1 SPの励起方法

式(2-41)から計算される k_{II} は真空(空気)中の光の波数(ω/c)よりも大きな値となる。したがって誘電率条件式(2-39, 42)を満足する界面に、直接光を入射しただけではSPを励起できない。—このような条件は可視、赤外域での空気-金属界面で満足される。以後特別な断りが無い限り空気-金属界面のSPについて検討していくことにする—したがって何らかの方法で真空中を伝搬する光の波数より大きな波数を造りださない限り、外部光とSPは結合せずSPを励起することはできない。(図2-2)

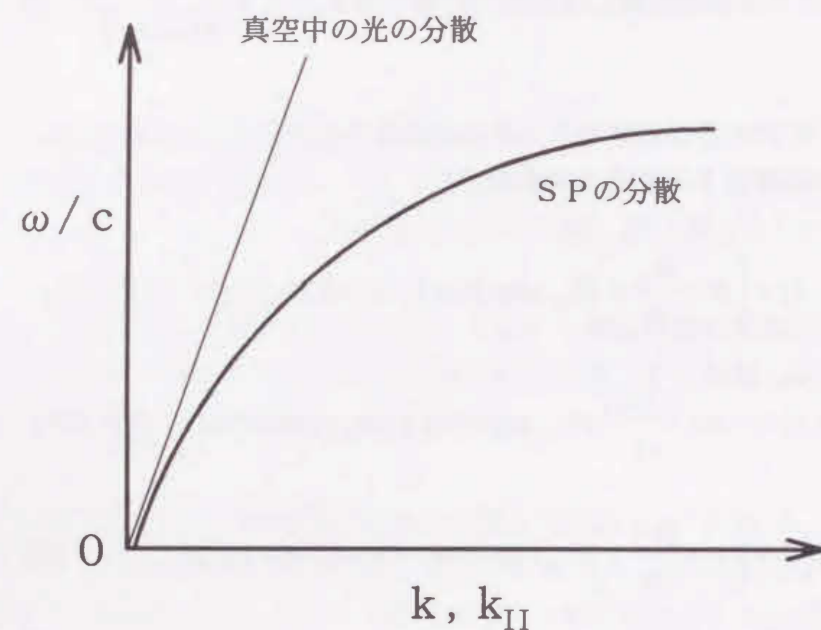


図2-2 SPの分散と真空中の光の分散関係

金属-空気界面に大きな波数を造りだしSPを励起する方法は、大きく分けて3種類ある⁴⁾。

- 1) グレーティングカップリング法³⁾
- 2) エッジカップリング法^{4, 5)}
- 3) プリズムカップリング法^{7, 8)}

1) は試料の表面に回折格子(グレーティング)を作り、そこへ光を入射する。(図2-3)入射された光は回折格子の周期性により散乱を受け、(2-51)式のような界面方向の波数を持つようになる。

$$k_{IIg} = \frac{\omega}{c} \sin \theta \pm \frac{2\pi}{a} p \quad (2-51)$$

$$p = 1, 2, \dots$$

ここで θ は光の入射角、 a は回折格子の周期であり、 p は任意の整数である。したがって角度 θ で入射された光は $2\pi/a$ の整数倍分だけ大きな波数を得ることができる。この k_{IIg} がSPの波数と一致したときにSP励起が起こる。しかしこの方法は試料の表面に規則的な回折格子を作る必要があるので簡便な励起方法ではない。

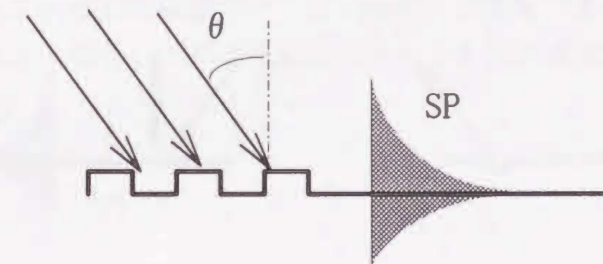


図2-3 グレーティングカップラー

2) は試料端に光を直接入射してエッジで生じる入射光の散乱によりSPと結合する大きな波数を造り出す励起法である⁴⁾。(図2-4a) 試料左端に入射された光はステップ状の形状変化を感じる。ステップ状の形状はフーリエ級数展開すると様々な周期の奇関数に展開できるが、これは様々な周期の回折格子が存在するのに等しい効果を与える。したがって入射光は式(2-51)で表される波数変換を受ける。回折格子の周期が整数倍となっているときには、それぞれの格子で変換された波数が等しくなり強めあうことになる。—例えば、式(2-51)において格子定数 a と p が $(a, p) = (1000, 1)$ の場合とその整数倍である格子定数 $(a, p) = (2000, 2), (3000, 3), (4000, 4), \dots$ の場合は同じ k_{II} を与える—

したがってエッジ部に入射された光は散乱を受けエッジ部を中心として様々な波数を含む場を形成するが、その中でも幾つかの波数は (a, p) の整合のために強調され大きな強度をもっている。このような波数がSPの波数と一致すると高い効率でSPが励起される。検出についても同様な議論が適用できる。

エッジだけではなく試料表面に刻んだ溝や畝(あるいはコブ)、試料表面すれすれにナイフエッジを配置することでも同様な効果を得ることができるため⁶⁾、ここにあげた3つの励起法の中ではもっとも設備を必要としない方法である。(それぞれ図2-4b, c, d)

しかしエッジの形状の制御と、そこに正確にビームを入射する微調整技術が必要であり、また入射エッジからの不必要な散乱光は最大の雑音源となるので、これを完全に排除しなければならないなど欠点も多くある。

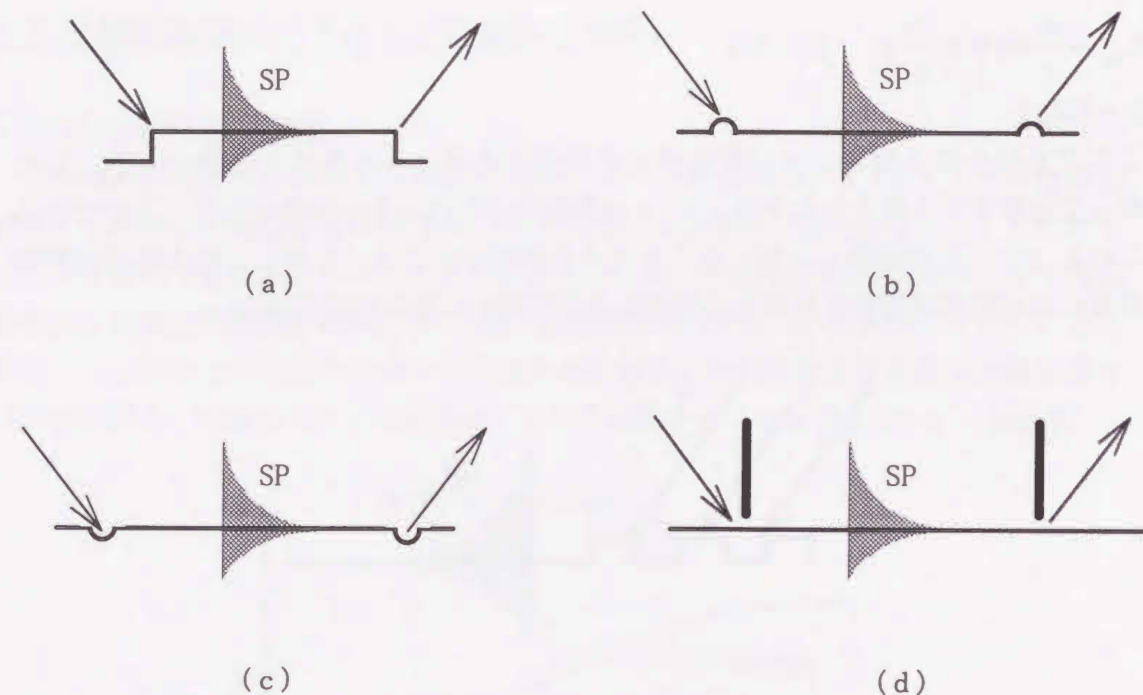


図2-4 エッジカプラー

3) のプリズムカップリング法は、試料に接するようにプリズムを配置したもので、試料自体の加工をいっさい必要としないので1), 2) の励起法と比較して容易な励起方法である。また観測についてもプリズムからの反射光強度を測定するだけでよく簡単な測定系で行える利点がある。したがって本研究では3) のプリズムカップリング法を採用した。プリズムカップリング法の詳細については次節で述べる

2-2-2 Kretschmann配置とOtto配置

プリズムカップリング法は金属-空気構造に、大きな屈折率を持つプリズムを付加することによって構成される。SP 励起の原理を図2-5の模式図を使って説明する。

プリズムの屈折率は空気のそれよりも大きな値を持っているので、プリズム中を透過する光は真空中の光の波数と比べて、プリズムの屈折率の分だけ大きな波数となる。—図2-5の破線で示した分散関係となる— プリズムに入射された光が内部全反射をしたとき、プリズムの外部にできるエバネセント波 (Evanescent Wave) の波数は、プリズム内部を透過している光の波数のプリズム底面への投影であるので、真空中の光の波数より大きなものとなる。このようなエバネセント波の波数はプリズムの屈折率を n として、

$$k_{\text{IIPC}} = n \frac{\omega}{c} \sin \theta \quad (2-52)$$

で表すことができる。—図2-5の一点鎖線—

ここで c , ω , θ はそれぞれ真空中の光速、入射光の角周波数、およびプリズム底面への入射角である。

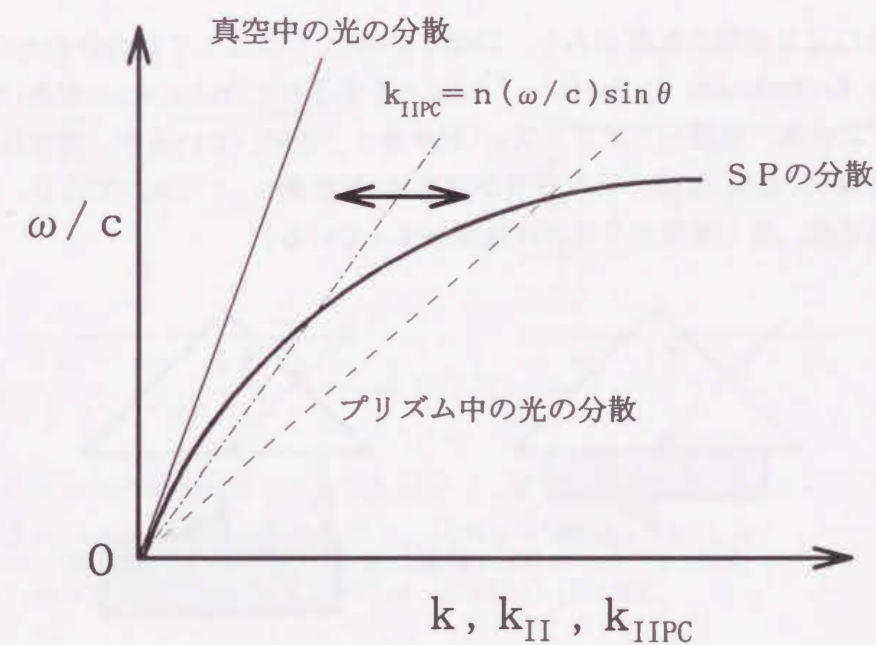


図2-5 プリズムカプラーによって作られる波数

また式(2-52)において $n \sin \theta > 1$ のとき、光は全反射することを示しており、これが1よりも小さいときは入射光の一部はプリズムを透過する。全反射と透過の境目

の角度を臨界角(θ_c)と呼び次式で定義する。

$$\theta_c = \sin^{-1}\left(\frac{1}{n}\right) \quad (2-53)$$

したがって全反射を生じる領域で入射角度、もしくは入射光の波長を走査することによりSPの励起条件を満たすことができる。入射角度を走査させた場合は図2-5の一点鎖線で示した分散直線の傾きが変化するため、矢印で示した方向に走査することになり、波長走査の時には分散直線上を走査することになる。

本研究では波長走査ATRに関する考察は割愛するので、これより**区別する必要があるとき以外は角度走査ATRのことを単にATRと呼ぶこととする。**

SPが励起されるとSPの電磁場は両側の媒質内部にしみ込むが、媒質が損失を持っているときにはそれによって誘電損を受けるため、—SPの伝搬時の損失など、誘電損以外の原因による減衰も存在するが、ここでは詳しいことは省くことにする。—プリズムからの反射光は全反射状態より少なくなる。それでこのような測定方法は、**全反射減衰法(ATR method: Attenuated Total Reflection method)と呼ばれる。**

ATR法には2種類の配置があり、1968年にOtto⁷⁾によって報告されたOtto配置(図2-3a)とKretschmannとRaether⁸⁾によって示されたKretschmann配置(図2-3b)がある。いずれも第一媒質としてプリズム(屈折率 n_1)を用いているが、前者は第二媒質がSP活性媒質(金属)薄膜、第三媒質が誘電体(屈折率 $n_3: < n_1$)であり、後者は第二媒質が誘電体、第三媒質がSP活性媒質となっている。

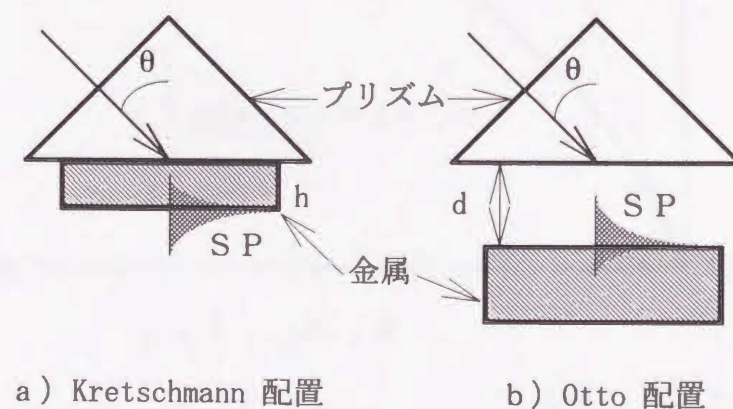


図2-6 2つのATR配置

どちらの配置もATR信号の測定を行い、得られたATR曲線に対する反射率の理

論式を用いて試行錯誤法(フィッティング)により、Kretschmann配置の場合は、金属層の誘電率 ϵ_m と膜厚hを決定することができる。Otto配置の場合は ϵ_m とプリズム-金属間の空隙の距離dを決めることができる。いずれも空気-金属界面にSPを励起することができ、SPの特性を実験的に知るための重要なテクニックである。

2つの配置を比較すると、Kretschmann配置はプリズムに試料(金属)が固定されているので実験配置の構築が平易であるが、hが100(nm)以上ではエバネセント波が、空気-金属界面にほとんど到達しないためSPの励起による共鳴形のATR信号は得られない。一方Otto配置は、プリズムと金属試料の間を平行かつ適切なdとなるように(632.8(nm)の波長で1(μ m)程度)制御しなければならないが、膜厚の厚い試料やプリズムよりも大きなバルク試料であっても測定できる利点がある。

ATR信号のフィッティングによって正確に ϵ_m を決定するためには、Kretschmann配置ではプリズムの臨界角が、Otto配置では臨界角より小角度の透過領域でプリズムからの透過光と試料表面からの反射光の干渉によって生じるファブリーペロー(FP: Fabry-Perot)モードのディップがATR曲線の中に含まれなければならない。(最も臨界角に近い0次のFPモードとより低入射角側の1次のFPモードを測定する必要がある。)

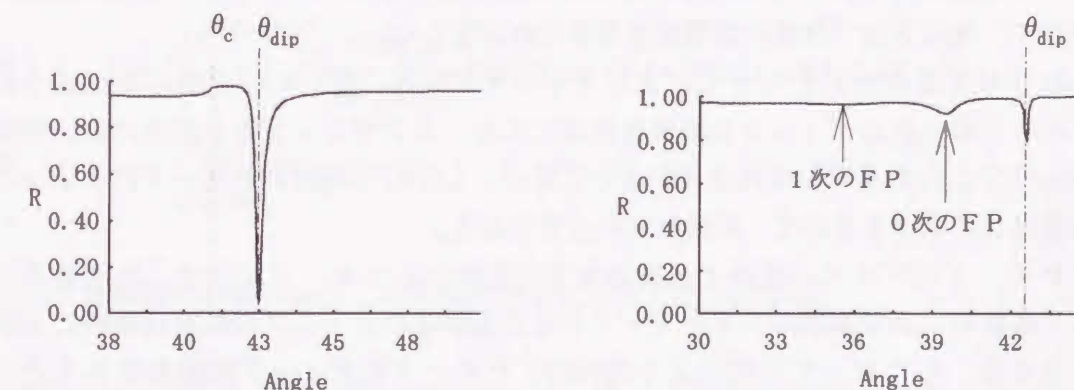


図2-7(a) Kretschmann配置でのATR信号 図2-7(b) Otto配置でのATR信号

それぞれのATR信号は計算値であり、使用した値は(a), (b)ともプリズムの屈折率 $n = 1.515$, $\epsilon_m = -19.6 - i0.80410$, 空気の屈折率 $= 1$ (at 632.8nm), (a)は $h = 50$ (nm), (b)は $d = 1.3$ (μ m)

その理由は信号の解析方法に原因がある。ATR信号は図2-7(a, b)の様に、角度対反射光強度として得られるが、これにフィッティングを行うことにより物理量を決定する。プリズムおよび空気の屈折率は既知であるから、金属の誘電率 ϵ_m とhもしくはdの値を様々に変えながらATR信号の理論値を計算して、測定結果をもっとも良く再現する値を探すことになる。

このようなフィッティングにおいて各変数は、おおむね次のような傾向を持っている。

- 1) $|\operatorname{Re}(\varepsilon_m)|$ は S P 励起によるディップの最深部の角度 θ_{SP} を決定づける。
- 2) $|\operatorname{Im}(\varepsilon_m)|$ は S P 励起によるディップの半値幅に大きな影響力を持つ。
- 3) h, d はディップの深さ (反射率の落ち込みの大きさ), および信号全体の形状を左右する。

ただし 1, 2, 3) は完全な独立変数ではなく相互に依存しあっている。

ここで問題なのは、角度の測定精度がそれほど良くないことである。— 相対角度の精度は 0.01 度以下だが、角度の絶対精度は良くて 0.1 度、一般的には 1 度前後である —

したがって、Kretschmann 配置での A T R 信号のフィッティングでは測定値と理論計算値の臨界角 θ_c が一致するように角度補正を行う必要がある。もしこれを行わずにフィッティングを行うと 1) のような理由で $\operatorname{Re}(\varepsilon_m)$ に重大な解析誤差を生ずることになる。もちろん、それにともない $\operatorname{Im}(\varepsilon_m)$, h も正確な値とはならない。

このような角度補正は Otto 配置で測定した A T R 信号でも行わなければならないが、図 2-7(a) で見られるような臨界角に対応した反射率の変化は Otto 配置の場合には現れないので、他の方法で角度の基準値を得なければならない。(図 2-7(b))

これを与えるのが F P モードによるディップである。図 2-7(b) で明らかなように、F P モードの 0 次のディップは臨界角付近に生じ、S P ディップとも非常に近い位置にあるのでこれを基準とすれば良いように思う。しかし 0 次の F P モードのディップの位置は d に依存するので、正確な d が必要である。

F P モードはプリズム底面と金属表面で定在波が立つモードなので、角度走査によって多数の (より高次の) F P モードが生じるがそのディップの位置は純粋に d のみで決まる。したがって 0 次とより高次の F P モードのディップを観測することによって d を正確に決定することができるのである。

ゆえに Otto 配置を用いた場合、Kretschmann 配置より広い範囲の角度走査が必要となる。(波長走査 A T R 測定でも広い範囲の波長走査が必要となる。)

2-3 A T R 配置での S P

2-3-1 3 層構造での反射率と分散関係式

この節ではプリズム/金属/空気から成る A T R 配置で、電磁場の表式から反射率とこの構造での S P の分散式を導くことにする。またこのような 3 つの媒質からなる系を 3 層構造と呼ぶ。

各媒質中の電磁場の表式として式 (2-25, 26) を採用することにするが、式 (2-25) および (2-26) 中の E_{02} は電界の x 成分の振幅の最大値を意味しているが、電界の複素振幅の最大値を表すようにした方が振幅反射率や振幅透過率を計算する上で便利である。そこで、次のような変換を行う。

$$\begin{aligned} \left(x - \frac{ik_{\parallel}}{\beta} z\right) E_{02} &= (\beta x - ik_{\parallel} z) \frac{E_{02}}{\beta} = (\beta x - ik_{\parallel} z) \frac{E'_{02}}{\sqrt{\beta^2 - k_{\parallel}^2}} \\ &= (\beta x - ik_{\parallel} z) \frac{E'_{02}}{\sqrt{-\omega^2 \varepsilon_2 \mu_2 \varepsilon_0 \mu_0}} = (\beta x - ik_{\parallel} z) \frac{cE'_{02}}{i\omega \sqrt{\varepsilon_2 \mu_2}} \quad (2-54) \end{aligned}$$

E'_{02} が電界の複素振幅を表し、また E'_{02} を E_{02} と書き直して式 (2-25, 26) を書き改める。

$$E_2(x, z, t) = (\beta x - ik_{\parallel} z) \frac{cE_{02}}{i\omega \sqrt{\varepsilon_2 \mu_2}} \exp\{i(\omega t - k_{\parallel} x)\} \exp(-\beta z) \quad (2-55)$$

$$H_2(x, z, t) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_2 c}{\sqrt{\varepsilon_2 \mu_2}} y E_{02} \exp\{i(\omega t - k_{\parallel} x)\} \exp(-\beta z) \quad (2-56)$$

以後、各媒質中の進行波はこの電磁界の表式で表すことにする。

図 2-8 のような 3 つの媒質からなる系において、T M 偏光における各媒質内の平面波電磁界を次のように定義する。

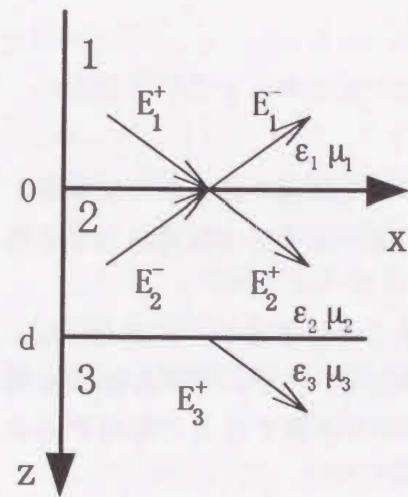


図2-8 3層構造

$$E_n^{\pm} = (\mp \alpha_n x - i k_{\parallel} z) \frac{c E_{0n}^{\pm}}{i \omega \sqrt{\epsilon_n \mu_n}} \exp\{\mp \alpha_n z - i(k_{\parallel} x - \omega t)\} \quad (2-57)$$

$$H_n^{\pm} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_n c}{\sqrt{\epsilon_n \mu_n}} y E_{0n}^{\pm} \exp\{\mp \alpha_n z - i(k_{\parallel} x - \omega t)\} \quad (2-58)$$

$n = 1, 2$

$$E_3^+ = (-\alpha_3 x - i k_{\parallel} z) \frac{c E_{03}^+}{i \omega \sqrt{\epsilon_3 \mu_3}} \exp\{-\alpha_3(z-d) - i(k_{\parallel} x - \omega t)\} \quad (2-59)$$

$$H_3^+ = \frac{\epsilon_0 \epsilon_3 c}{\sqrt{\epsilon_3 \mu_3}} y E_{03}^+ \exp\{-\alpha_3(z-d) - i(k_{\parallel} x - \omega t)\} \quad (2-60)$$

ここで x, y, z は各軸の単位方向ベクトルであり、 n は媒質の番号、 E_0 は電界の複素振幅の最大値を表し、 E, H の右肩の複号はそれぞれ $\pm z$ 軸方向に関する伝搬方向を表す。つまり E_1^+ はプリズム底面への入射光の電界であり、 E_1^- はプリズム底面からの反射光の電界を意味している。

ϵ, μ, α は各媒質の誘電率、透磁率および減衰定数であり、 ω, c は角周波数と光速である。そして k_{\parallel} は S P の界面方向の波数であり、式(2-24)' で定義したように減衰定数 α との間には以下のような関係にある。

$$\alpha_n = \sqrt{k_{\parallel}^2 - \epsilon_n \left(\frac{\omega}{c}\right)^2} \quad (2-61)$$

$n = 1, 2, 3$

ここで $Z = 0, Z = d$ での電界磁界の界面成分が連続する境界条件より振幅反射率は、次のようになる。

$$r_{123} = \frac{E_1^-}{E_1^+} = r_{12} + \frac{\alpha_2}{\alpha_1} t_{12}^2 \frac{r_{23} e^{-2\alpha_2 d}}{1 + r_{12} r_{23} e^{-2\alpha_2 d}} \quad (2-62)$$

$$t_{123} = \frac{E_3^+}{E_1^+} = \frac{t_{12} t_{23} e^{-\alpha_2 d}}{1 + r_{12} r_{23} e^{-2\alpha_2 d}} \quad (2-63)$$

$$r_{n,m} = \frac{\epsilon_m \alpha_n - \epsilon_n \alpha_m}{\epsilon_m \alpha_n + \epsilon_n \alpha_m} \quad (2-64)$$

$$t_{n,m} = \frac{2 \sqrt{\epsilon_n \epsilon_m} \alpha_n}{\epsilon_m \alpha_n + \epsilon_n \alpha_m} \quad (2-65)$$

$n, m = 1, 2, 3$

$r_{n,m}, t_{n,m}$ は、媒質 n から m へ向かう電界の振幅反射率および透過率である。また式(2-62)の第2項は、媒質2-3界面($z=d$)からの反射を表している。

またここで電磁界の式から実験で得られる量であるエネルギー反射率と透過率を求めることにする。エネルギー反射率は、入射波のポインティングベクトル(S_1^+)と反射波のポインティングベクトル(S_1^-)の比であり、エネルギー透過率は S_1^+ と媒質3内のそれ S_3^+ の比で表されるから、各媒質内のポインティングベクトル S を計算する必要がある。式(2-45~47)と同様に時間平均のポインティングベクトルを計算すると、

$$S_n^{\pm} = \frac{\epsilon_0 c^2}{2 |\epsilon_n \mu_n| \omega} |E_{0n}^{\pm}|^2 \left\{ \text{Re}(\epsilon_n^* k_{\parallel}) x \mp \text{Re}(i \epsilon_n^* \alpha_n) z \right\} \exp 2\{\mp \text{Re}(\alpha_n) z + \text{Im}(k_{\parallel}) x - \text{Im}(\omega) t\} \quad (2-66)$$

$n = 1, 2, 3$

となる。ここで複号は電界の場合と同様に、それぞれ $\pm z$ 軸方向への伝搬を表している。したがってエネルギー反射率と透過率は、式(2-62~65)による各媒質での電界振幅の考慮も行って以下ようになる。

$$R = \frac{|S_1^-|}{|S_1^+|} = |r_{123}|^2 \quad (2-67) \quad , \quad T = \frac{|S_3^+|}{|S_1^+|} = \left| \text{Re}\left(\frac{\alpha_3}{\alpha_1}\right) \right| |t_{123}|^2 \quad (2-68)$$

これはフレネル(Fresnel)の反射率, 透過率の式として知られている。ATR測定の実験値はこの(2-67)式を用いてフィッティングをすることにより評価する。また式(2-62)の第1項と第2項は1つにまとめることができ, その分母=0は3層構造でのSPの分散式を与える。

$$1 + r_{12}r_{23}e^{-2\alpha_2 d} = 0 \quad (2-69)$$

$$(\epsilon_2 \alpha_1 + \epsilon_1 \alpha_2) + (\epsilon_2 \alpha_1 - \epsilon_1 \alpha_2) \frac{\epsilon_3 \alpha_2 - \epsilon_2 \alpha_3}{\epsilon_3 \alpha_2 + \epsilon_2 \alpha_3} e^{-2\alpha_2 d} = 0 \quad (2-70)$$

ここで式(2-70)の第一項=0は, 2層の分散を表しているのので, $d \rightarrow \infty$ では第2項が消え第1項=0となるが, これは式(2-38)と同じとなり2層構造の分散式となる。したがって第2項が第3媒質の影響を表しており, 3層構造の分散関係はd(第2媒質の厚さ)に依存することがわかる。

2-3-2 ATR信号から k_{II} を求める方法

ATR信号中のSP励起によるディップが, ローレンツ型であると近似すると, ディップの半値幅 Δk_{II} からSPの伝搬距離Lは

$$L = \frac{1}{\Delta k_{II}} \quad (2-71)$$

$$\Delta k_{II} = n_1 \frac{\omega}{c} (\sin \theta_1 - \sin \theta_2) \quad (2-72)$$

で求めることができる⁹⁾。ここで θ_1 , θ_2 は半値に対応した入射角である。またSPのディップの最深部位置 θ_{dip} から k_{II} の実部が式(2-73)のように求まる⁷⁾。

$$k_{II} = n_1 \frac{\omega}{c} \sin \theta_{dip} \quad (2-73)$$

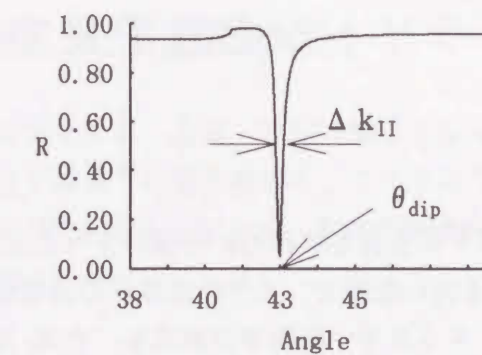


図2-9 SPディップの半値幅

2-4 参考文献

- 1) K. L. Kliewer and R. Fuchs: Adv. Chem. Phys. **27**(1974)355
- 2) J. Schoenwald: Polaritons, ed. E. Burstein (Pergamon Press Inc., New York, 1974) P. 139
- 3) V. M. Agranovich: Sov. Vsp. **18**(1975)99
- 5) A. J. Sievers, Z. Schlesinger and Y. J. Chabal: J. Physique **45**(1984)167
- 6) G. N. Zhizhin, M. A. Moskalova, E. V. Shomina and V. A. Yakovlev: Surface Polaritons, ed. V. M. Agranovich and D. L. Mills (North-Holland, Amsterdam, 1982) P93
- 7) A. Otto: Z. Physik **216**(1969)398
- 8) E. Kretschmann and H. Raether: Z. Naturforsch. **23a**(1968)2135
- 9) A. Otto: Surface Polariton, ed. V. M. Agranovich and A. A. Maradudin (North-Holland, Amsterdam, 1982) P. 177
- 10) T. Lopez-rios, F. Abeles and G. Vuye: J. Physique **39**(1978)645

第3章 表面ポラリトンのATRモード

3-1 はじめに

OttoはATR信号からSPの性質を解析的に評価しようと試みた¹⁾。彼はプリズム/空気/光学活性媒質からなるOtto配置で、光学活性媒質の誘電率の虚部が実部より十分小さいとした近似の下に、エネルギー反射率の表式を、空気-光学活性媒質2層のSPの分散解 $k_{||}$ の近傍で展開した。その結果、角度走査ATR信号ではSP励起によるディップがローレンツ型となり、 $k_{||}$ の実部はディップの最深部の位置に、虚部はディップの半値幅に対応する¹⁾ので ω 実数、 $k_{||}$ 複素数となる。したがって ω 実数、 $k_{||}$ 複素数と仮定して計算した3層分散式(2-14)の解は、角度走査ATRに対応する。

また周波数走査ATR信号のSPのディップは ω 、 $k_{||}$ 共に複素数であり、このときの解 $\text{Re}(\omega)$ はディップの最深部の角周波数、 $\text{Im}(\omega)$ はディップの半値幅に対応する¹⁾。したがって ω 、 $k_{||}$ とも複素数と仮定して計算した3層分散式の解は、周波数走査ATRに対応する。

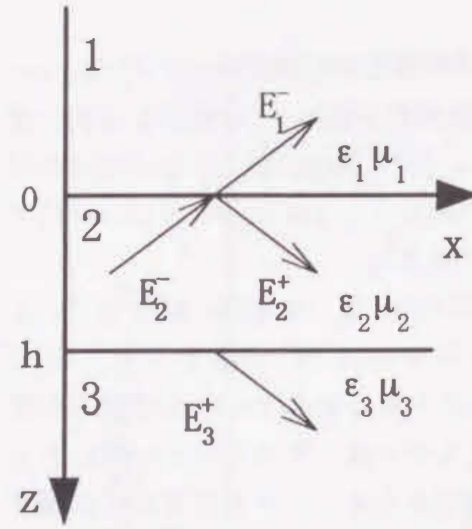
Fergusonら²⁾はプリズム/空気/金属からなるOtto配置、プリズム/金属/空気のKretschmann配置³⁾の両配置において ω 実数、 $k_{||}$ が複素数の(すなはち角度走査ATRに相当)条件で3層構造の分散式を数値的に解きSPの特性を評価している。彼らは、表面モード(SM: Surface Mode)と仮想モード(TM: Virtual Mode)と言う2つのSPの分散解を示した。SMはプリズムのエネルギーが金属の方へ流れるモード、VMは金属の方からプリズムの方へエネルギーが流れるモードとして定義されている。

彼らはKretschmann配置におけるVMの電磁場がプリズム内ではプリズム-金属界面から遠ざかるに伴って指数関数的に増大する結果を得ている。またSMで金属膜厚が45(nm)以下の場合も同様に、プリズム-金属界面から遠ざかるほど電磁場の振幅が大きくなっている^{2,3)}。彼らはこのような実際的でない結果を得た理由を明確に述べず、エネルギー供給元が無いにもかかわらず振幅が増大するのはおかしいから時間的な減衰過程が存在すると断定した。しかし時間的な減衰過程は ω が実数の条件のもとでは成立しないことは式(2-66)から明らかであり、彼らの評価は最初の仮定と矛盾している。

この章では、 ω 実数、 $k_{||}$ 複素数の条件の下でSPの3層分散式を数値解析し、この条件の中で得られた解のいずれが物理的意味を持ち得るか考察する。分散式はあくまでも上記の条件の下で解かれるわけであるから、それ以外の条件や仮定を後で追加して評価するのは間違いである。また3層分散解と、2-3-2節で述べた方法でATR信号から求めた $k_{||}$ との関係についても言及する。

3-2 Kretschmann配置における3層分散解

式(2-70)を変形し更にプリズム、金属、空気の減衰定数をそれぞれ α 、 β 、 γ として改めて3層分散式を以下のように書き改める。こうすることで3層の分散式の解の正確さの目安を得ることができるからである。また角周波数と波長の関係を用いて $\omega/c \rightarrow 2\pi/\lambda$ と書き換えを行った。



$$1 + \frac{(\epsilon_m \alpha - \epsilon_p \beta)(\epsilon_a \beta - \epsilon_m \alpha)}{(\epsilon_m \alpha + \epsilon_p \beta)(\epsilon_a \beta + \epsilon_m \alpha)} e^{-2\beta h} = 0 \quad (3-1)$$

$$\alpha = \sqrt{k_{||}^2 - \epsilon_p \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2} \quad (3-2)$$

$$\beta = \sqrt{k_{||}^2 - \epsilon_m \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2} \quad (3-3)$$

$$\gamma = \sqrt{k_{||}^2 - \epsilon_a \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2} \quad (3-4)$$

図3-1 分散計算における電磁界

ここで ϵ_p はプリズムの誘電率であり、 ϵ_m は金属の誘電率、 ϵ_a は空気の誘電率である。波長 $\lambda = 632.8(\text{nm})$ で考えることとして、誘電率はそれぞれ1.515²(BK-7ガラス)、-19.6-i0.804(銀)⁴⁾、1とした。金属膜厚 h を変えては、複素ニュートン法を用いて式(3-1)の左辺が 10^{-8} 以下となる $k_{||}$ を求めた。3層の分散式の解析解を得ることは容易でないし正確に求めることもできない¹⁾、したがって上に書いたように式(3-1)を $k_{||}$ を変数とした複素ニュートン法などの収束計算を用いる必要があるが、収束の度合をモニターしていないと誤った収束値を得る場合がある。そのためには式(2-70)の形よりも、式(3-1)の形の方が規格化されているために、波長や媒質などの構造が変わっても同じ尺度で収束の度合を知ることができるので有利である。計算をする上で特に注意したいのは ϵ_m は $h < 10(\text{nm})$ では h に大きく依存するようになることである⁵⁾。

蒸着膜の成長初期には小さな核が点在しているだけで連続な膜になっておらず、金属の電子は島状構造の中に閉じこめられ動きを制限された状態にある。このような島状膜をある厚さの均一膜と仮定して、 ϵ_m の h 依存性が生じる。しかしここではSP

特性の h への依存性を明確にすることに目的があるので、簡単化のために ε_{\parallel} の膜厚依存は無視する。

これから求めるのは銀-空気界面に存在する S P の k_{\parallel} であるが、プリズム-銀界面にも S P は存在し得る。(3-1)式は前者だけでなく後者に対応する k_{\parallel} の解を含む。しかしそれぞれの S P の分散は、空気中の光の分散(ω/c)およびプリズム中の光の分散($1.515 \times \omega/c$)に非常に接近しているので区別することができる。分散式は入射電磁界が無いときの系の応答を意味するから、各媒質内に存在している電磁場は図3-1のようになる。

図3-2に3層分散計算結果を示す。図中の SM, VM はそれぞれ表面モード(Surface Mode), 仮想モード(Virtual Mode)を意味し、図の縦軸の左側は k_{\parallel} の実部を右側は虚部を表している。また h は銀膜の膜厚を表している。 h が 100(nm) 以上においては SM, VM とともに同じ k_{\parallel} を示している。 $\text{Re}(k_{\parallel}) = 102000(\text{cm}^{-1})$, $\text{Im}(k_{\parallel}) = -112(\text{cm}^{-1})$ である。(ちなみに真空中の光の波数は $99300(\text{cm}^{-1})$ である。)

k_{\parallel} の虚部に注目すると、 h の減少にともない VM の $\text{Im}(k_{\parallel})$ は単調に減少していくのみであるが、SM の $\text{Im}(k_{\parallel})$ は増加していき $h = 46.8(\text{nm})$ で零となり、 $h < 46.8(\text{nm})$ においては正に転ずる。ポインティングベクトルの表式(2-66) から明らかなように、 $\text{Im}(k_{\parallel})$ が負ならばこれらのモードのエネルギーは、界面方向の伝搬にともなって指数関数的に減衰することとなるが、これが正になることは界面方向に伝搬するのにともないエネルギーが増大することを表している。VM の $\text{Im}(k_{\parallel})$ は全域で負でありエネルギーの増大は起こらない。また VM では $h < 7(\text{nm})$ では安定した解が求まらなかった。

$\text{Re}(k_{\parallel})$ は h の減少にともなってゆるやかに増大した後急速に減少する。空気中の光の波数 ω/c は $99300(\text{cm}^{-1})$ であり、 $h < 7(\text{nm})$ の範囲では $\text{Re}(k_{\parallel})$ がこの ω/c より小さくなる。つまり空気中のバルク波になる可能性があるのでエネルギーが空気中へ逃げていくことになる。このような薄い銀膜はプリズムと強く結合し、銀膜からエネルギーの大部分が流れ出る。もはやこのような h においては、SM, VM とともに空気側では界面に局在していないモードとなっている。VM はバルクモードのように振る舞うので $h < 7(\text{nm})$ の範囲では解が多すぎて一つの安定した解を得ることができないのである。一方 SM の方はエネルギーが増幅されるというユニークな解なので安定した解となったと考えられる。

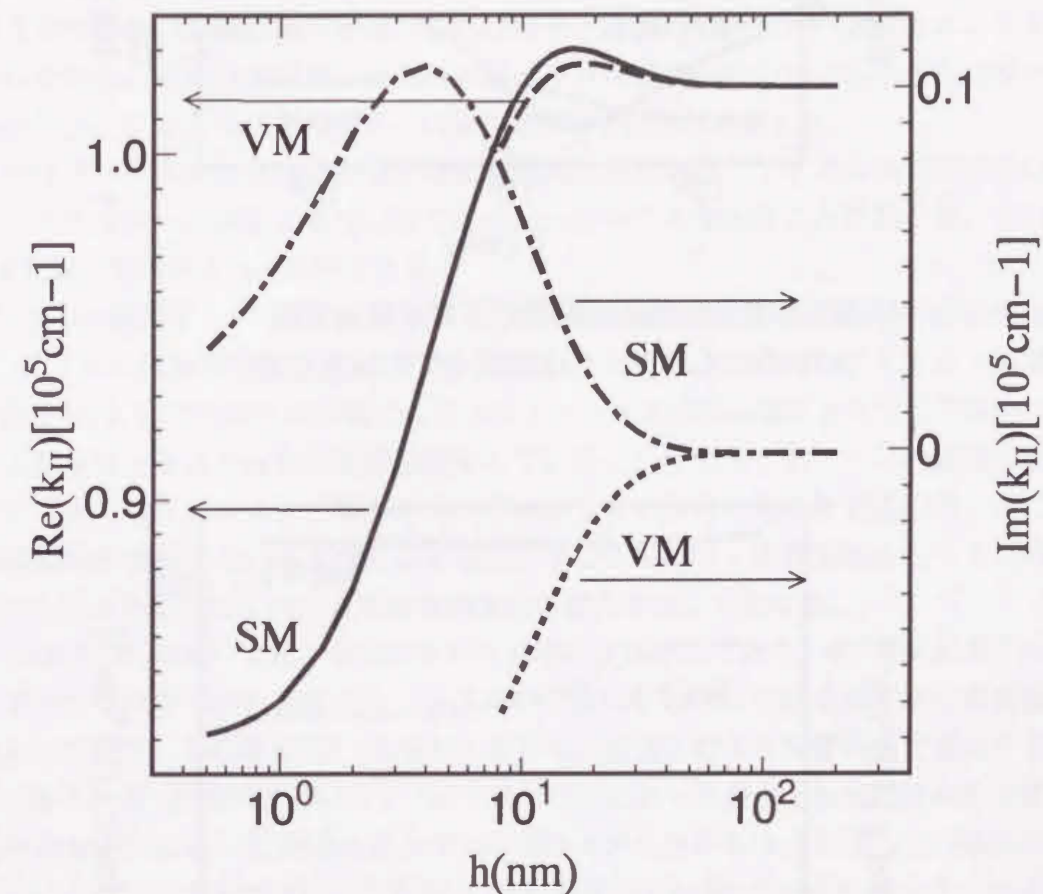


図3-2 Kretschmann配置の3層分散解
角周波数 ω 実数, S Pの界面方向の波数 k_{\parallel} 複素数の下での解。
SMは表面モード, VMは仮想モードである。

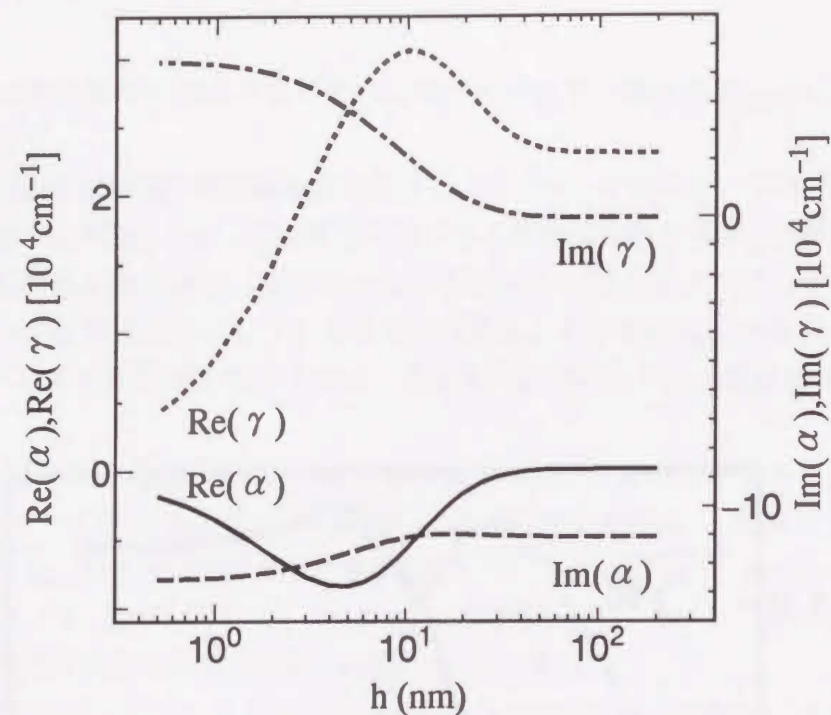


図3-3 Kretschmann配置のSMの減衰定数
 α はプリズムの、 γ は空気中での減衰定数。

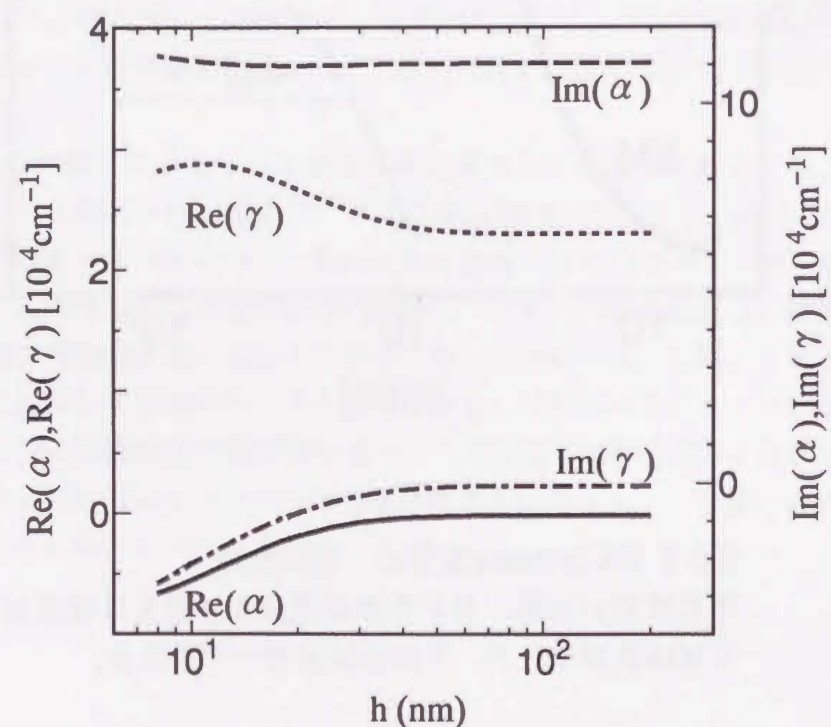


図3-4 Kretschmann配置のVMの減衰定数
 α はプリズムの、 γ は空気中での減衰定数。

k_{11} と式(3-2, 4)を使って計算したSM, VMの減衰定数 α, γ をそれぞれ図3-3, 4に示す。SMにおいて $\text{Re}(\alpha)$ は $h > 46.8(\text{nm})$ の範囲では正、 $h < 46.8(\text{nm})$ では負となっている。 $\text{Re}(\alpha) < 0$ は $-z$ 方向の伝搬に関して、波がプリズム中で成長していくことを表す。 $\text{Re}(\gamma)$ は常に正であり、 $\text{Im}(\gamma)$ は $h > 46.8(\text{nm})$ では負、 $h < 46.8(\text{nm})$ では正である。VMにおいては安定して解を得る範囲全域で $\text{Re}(\alpha) < 0$, $\text{Re}(\gamma) > 0$, $\text{Im}(\alpha) > 0$, $\text{Im}(\gamma) < 0$ となった。すなわちエネルギーは銀膜からプリズムの方へ流れており波はプリズム内で成長していく。

以上の結果をプリズムと空気内の磁場を使って模式的に図3-5に示す。減衰定数 α, γ の実部は磁場の振幅に関与する。これは図中では実線で表した。虚部はエネルギーの流れを表し、その符号が負であればエネルギーは銀膜へ向かい、正であれば膜から外に向かう。このようなエネルギーの流れを図中では矢印で表した。

VMはプリズム中で磁場の振幅が指数関数的に増大する。プリズム中では損失は無いし、エネルギーの供給元もないのでこれは一見とても奇妙なことに思える。それは図3-6を使って次のように説明できる。

プリズム-銀界面上の点 $Q(x-x', 0, t-t')$ を出発した光が t' 秒後に振幅の変化をせずにプリズムは無損失なのでP点に到達したとする。その時のプリズム-銀界面上の点 $T(x, 0, t)$ での磁界の振幅はQ点からTへと x 方向の伝搬にともなう空間的な減衰によりQのときより指数関数的に減少している。したがって点TとQの振幅を比較するとTよりQの方が大きくなるので、T点から $-z$ 方向に点Qまで進んだことにより磁界振幅が増幅しているように見える。こうしてみかけ上磁界振幅はプリズム内で界面から遠ざかるのにしたがって指数関数的に増大することとなる。

$h < 46.8(\text{nm})$ においては、SMは奇妙な磁場の分布をしている。銀-空気界面からエネルギーが空気中へ流れ出ながら、 x 方向の伝搬にともなって磁場振幅は指数関数的に増大している。この事も図3-6を参照しながら、前述したような考え方で説明することができる。銀-空気界面上の点 $Q'(x-x', h, t-t')$ にあった波が、振幅の変化をせずに空気中の点 $P'(x, z, t)$ に到達したとする。図3-6から分かるようにP'点の磁界はT'(x, h, t)点のものより小さい。したがってQ'とT'の比較から明らかに x 方向の伝搬にともなって磁場は指数関数的に増大することとなる。プリズム中では銀膜へとエネルギーが流れるから、プリズム-銀界面からプリズムに向かって指数関数的に磁場は大きく見えるようになる。

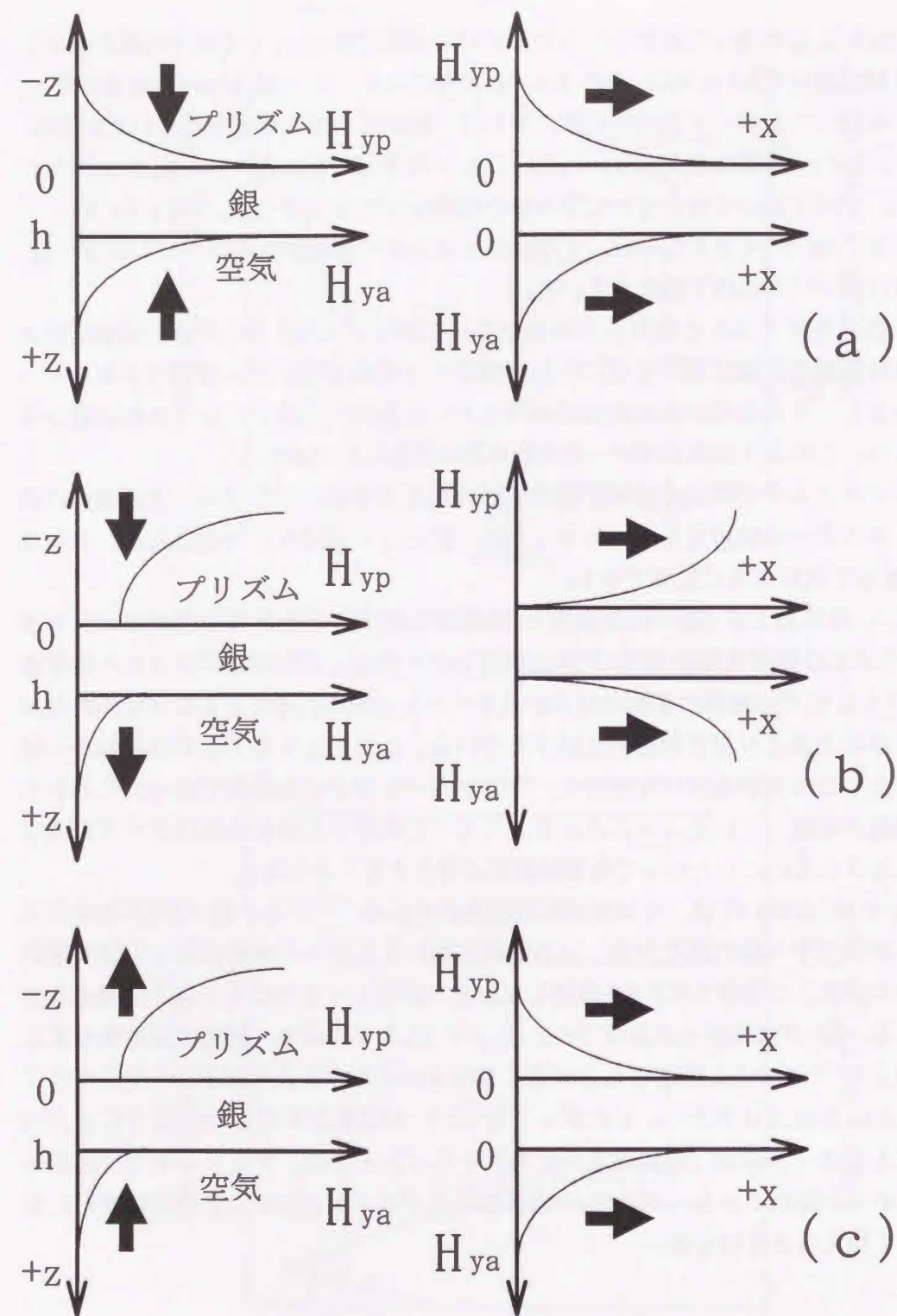


図3-5 Kretschmann配置の磁場分布
(a), (b)はSMで(a) $h > 46.8 \text{ nm}$, (b) $h < 46.8 \text{ nm}$
(c)はVM

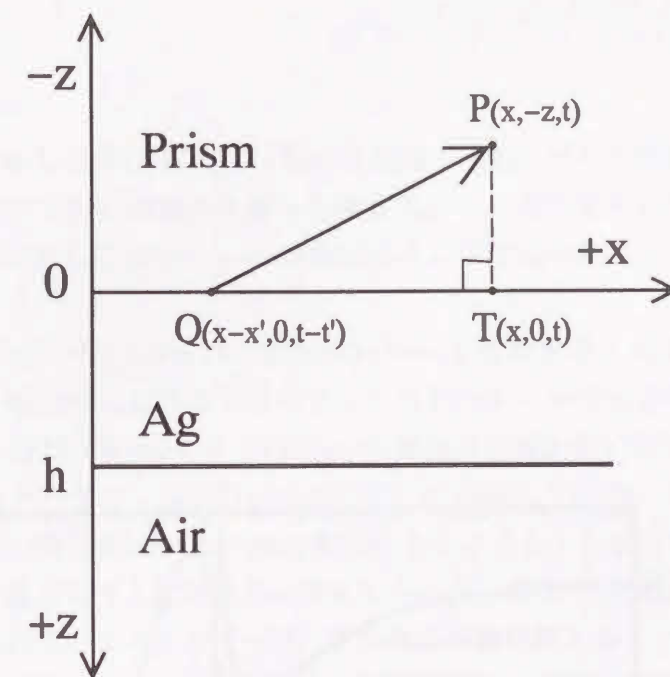


図3-6 3層構造の磁場分布の説明図

3-3 Otto配置における3層分散解

Otto配置では、その構造がBK-7プリズム/空気(厚さd)/銀に変わる。Otto配置での分散式は式(3-1)において $h \rightarrow d$, $\beta \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \beta$ の置き換えをするだけで求まる。

図3-7にdの関数として $k_{||}$ を示す。SMでは $d > 944 \text{ nm}$ において $\text{Im}(k_{||})$ が負となっており、x方向の伝搬により空間的に減衰する。 $18.83 \text{ nm} < d < 944 \text{ nm}$ の範囲では $\text{Im}(k_{||})$ は正となっている。したがってx方向で増大となる。 $d < 18.83 \text{ nm}$ では $\text{Im}(k_{||})$ は再び負となる。ここで特に注意すべきことは $\text{Re}(k_{||})$ は $d = 30 \text{ nm}$ で一つの鋭いピークを持っていることである。 $d \rightarrow \infty$ で $\text{Re}(k_{||})$ は半無限の空気-銀界面の分散に漸近し、 $d \rightarrow 0$ では半無限のプリズム-銀界面の分散に漸近する。したがって $d > 30 \text{ nm}$ の範囲では空気-銀界面のSPの $k_{||}$ であるが、 $d < 30 \text{ nm}$ ではプリズム-銀界面のSPの $k_{||}$ を計算していることがわかる。

VMの安定した解は $d > 40 \text{ nm}$ の範囲で得ることができた。この場合 $\text{Re}(k_{||}) > 0$, $\text{Im}(k_{||}) < 0$ である。 $d < 40 \text{ nm}$ においてはVMに対応する解は得られなかった。VMにおいてもSMと同様な議論ができるなら $h \rightarrow 0$ の極限ではプリズム-銀界面に励起するVMが現れてもよいはずである、そうであれば 40 nm 以下のhにおいても安定したVMの解が見つかることになる。しかし今回の分散計算では、その様な安定した収束度の高い解は得られなかった。この点を考慮することでVMの本質に迫ることができるのではないだろうか。

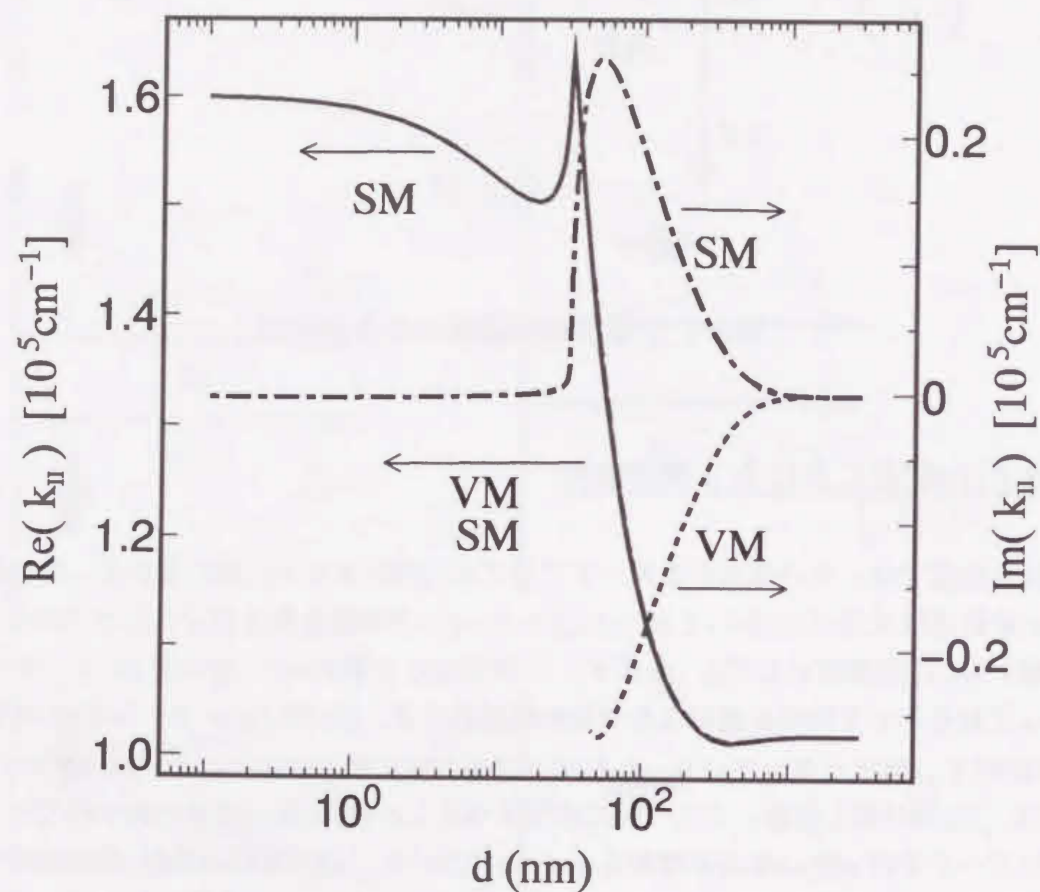


図3-7 Otto配置の3層分散解

Kretschmann配置の場合と同様にこれらの結果を、解釈するためにプリズム中の減衰定数 α と銀の β を図3-8に示す。これを元に磁場の分布の概略を図3-9に描いた。図3-9の(a), (b), (c)いずれにおいても銀の中の磁場の z 方向に関する形状は同じとなっている。(a), (c)に関しては、伝搬するのにともないどのような方向においても電磁場が増

大してしまうようなおかしな点はないが、(b)は x 方向の伝搬に関して指数関数的に増大している。これについては銀は損失を持った媒質であり、波は減衰しながら伝搬するので、銀の内部の波に関してはKretschmann配置のところで述べたような説明はできない。

今はプリズム内部の波の形状からわかる特性について考察する。図3-9(a)は $d > 944(\text{nm})$ および $d < 18.83(\text{nm})$ におけるSMのフィールドパターンであるが、これは図3-6(a)に対応する。一方 $18.83(\text{nm}) < d < 944(\text{nm})$ の範囲では図3-6(b)に対応している。やはりVMのフィールドパターン図3-9(c)も図3-5(c)に対応している。したがってプリズム内部の波の特性に関してはKretschmann配置のものと同じことが言える。

以下では2つの点に注目して上記の結果を考えてみよう。金属-空気界面に存在しているSPとして貯えられていたエネルギーは、プリズムを付け加えることで金属-空気界面付近へ局在できなくなる。 $\epsilon_{||}$ が実数のみであると仮定し金属-空気界面のSPの $k_{||}$ が実数になる場合でも、そこにプリズムを追加することはSP特性に重大な変化をもたらせる。このとき $k_{||}$ は複素数になってしまう。この事実は $\epsilon_{||}$ が実数であると仮定して計算しても、上記の種々の奇妙な結果が再現されることから、プリズムの存在が様々な奇妙な結果を生み出していることは明白である。

Kretschmann配置において、銀膜を囲んでいる媒質の中のエネルギーの流れを考える。図3-6に見られるような波の増幅は次のように解釈できる。

(I) SMの $h > 46.8(\text{nm})$ ではエネルギーは両側から銀膜の方に流れ込む。しかし膜厚が十分厚いために損失過程をとおして直ちに消え去る。

(II) SMの $h < 46.8(\text{nm})$ においては式(2-66)を用いてポインティングベクトル \mathbf{S} の z 成分を計算した。(ここでは単に S と表記する。)そこでプリズム内の S の方が空気側の S より大きい、すなわち $S_p > S_a$ なる関係が得られた。この場合 h が薄いので、銀膜内の損失では流れ込むエネルギー総てをすばやく消費することはできない。したがって $(S_p - S_a)$ のある部分は膜内に貯えられる。これが波の増幅を生む。

(III) VMでは $\text{Re}(k_{||})$ が常に $|\text{Im}(\gamma)|$ より十分大きく、空気側でのエネルギーの入射角度 θ_a が 90° に近いと考えることができる。さらに $S_p < S_a$ が満足される。銀-空気界面での反射は存在しないし、 θ_a が大きので銀膜に貯えられるエネルギーは小さくならざるをえない。その結果として波の空間的な増幅が生じる。

計算によって得られた総ての解が物理的な意味を持つかどうか検討する必要がある。これを次節で述べる。

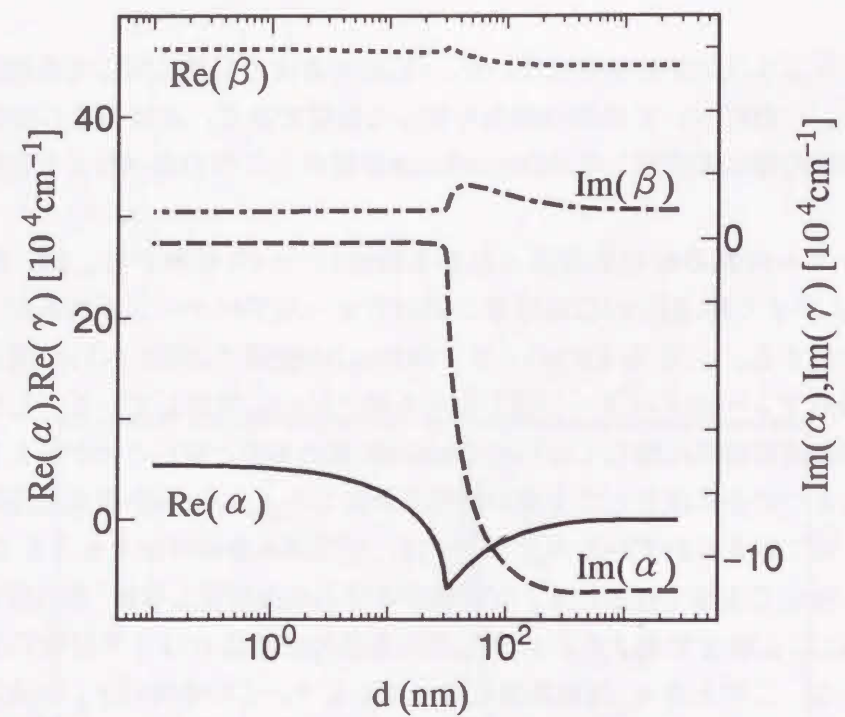


図3-8(a) Otto配置のSMの減衰定数

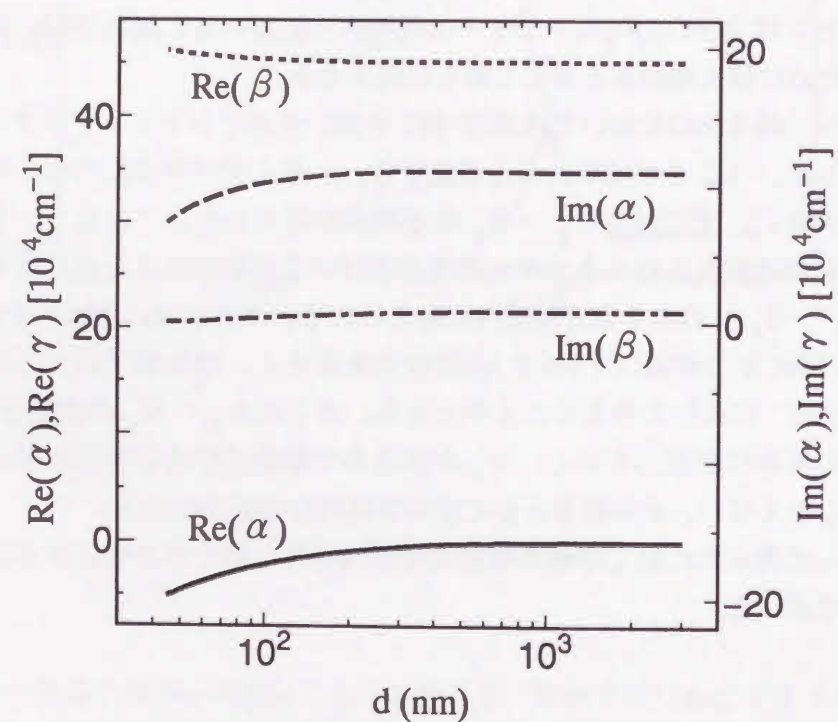
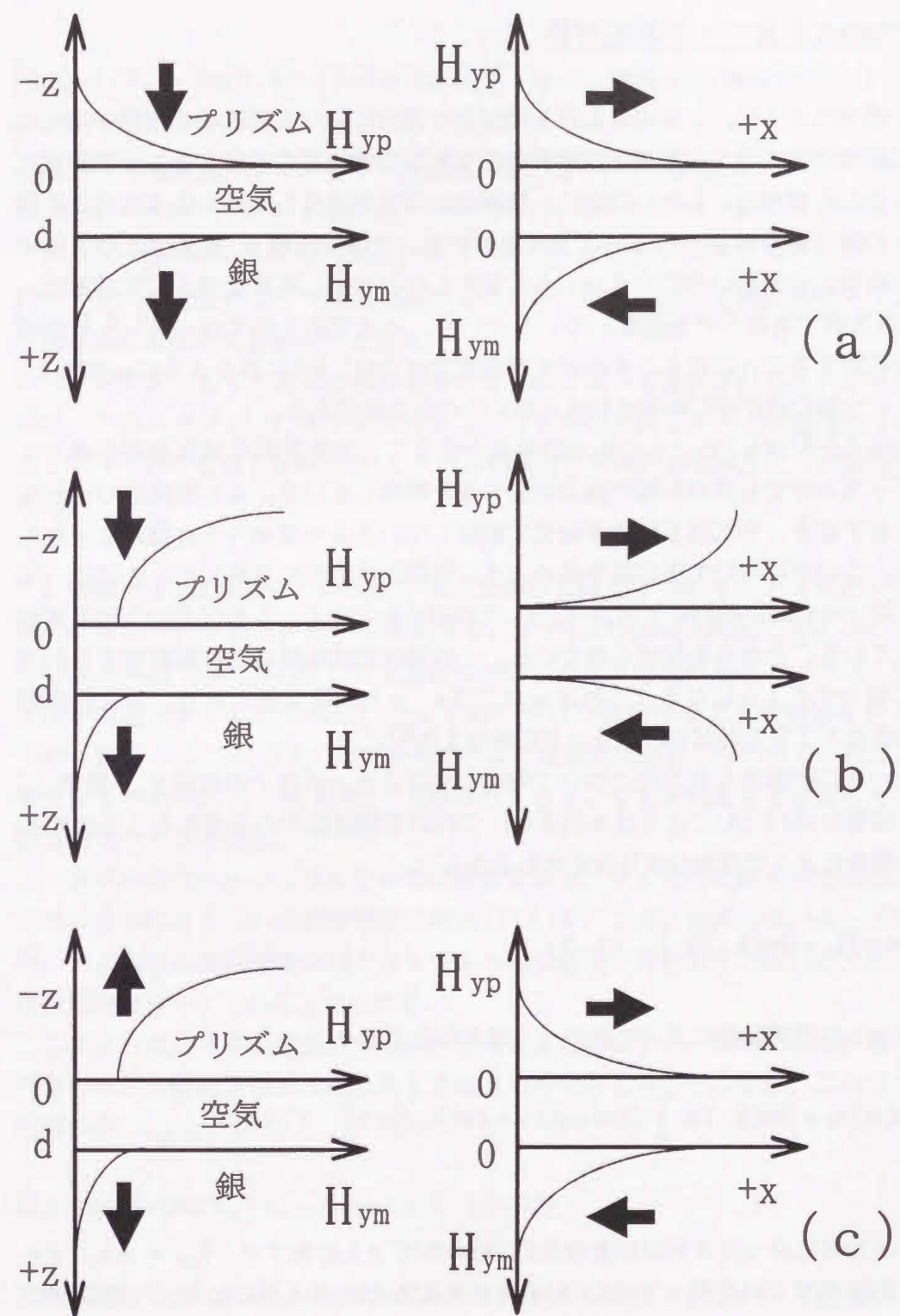


図3-8(b) Otto配置のVMの減衰定数



Otto配置の磁場分布

(a), (b)はSMで(a) $h > 944(\text{nm})$, (b) $h < 944(\text{nm})$
(c)はVM

3-4 2つのATRモードの妥当性

前節で述べたように、x方向における増幅やz方向における電磁場の振幅の増大は、SPの電磁場の表式中の伝搬項と指数関数的な振幅の変化項を考慮することで適切に解釈することができた。しかしながら、物理的には波が成長していくように見える解がありその様な解は採用できないように思われる。では ω 実数 $k_{||}$ 複素数という解の選びかた自体がおかしいのだろうか。もしおかしいのなら、角度走査ATR応答は ω 実数 $k_{||}$ 複素数であるSPを励起しているという、今まで多くのグループ^{1, 6, 7)}が得た結果を否定することになる。それゆえ本研究では文献^{1, 6, 7)}にあるように ω 実数 $k_{||}$ 複素数という解の選びかたが許されると考えるのが自然である。

Fergusonら^{2, 3)}は $k_{||}$ とともに ω も複素数とすることで時間的な減衰過程を導入すると、プリズム中でも波の振幅の減少が生じると指摘している。もし複素数の ω が与えられたとすると、それはもはや本研究で検討しているようなモードとは異なったものとなる。この点について更に話を進めよう。時間的な減衰を考慮したときには、固定角度VM(constant-angle VM)^{8, 9)}として検討されている。これは光の入射角度が固定されていることから名付けられている。この場合波は時間的には減衰をするが空間的には増大するようになる。これは ω および $k_{||}$ ともに複素数であり、入射角固定の周波数走査ATRで励起されるモードに相当する⁶⁾。

このモードの物理的な正当性について考察してみよう。界面上の位置 x_0 、時刻 t_0 における磁界は式(2-58)により表されるが、これの指数部のみを考えることにすると—この部分によって磁界分布は決定されるから—

$$\exp[-|\operatorname{Im}(\omega)|t_0 + |\operatorname{Im}(k_{||})|x_0] \quad (3-5)$$

ここで Δt の時間経過によって波が Δx 進んだとすると

$$\exp[-|\operatorname{Im}(\omega)|t_0 + |\operatorname{Im}(k_{||})|x_0][-|\operatorname{Im}(\omega)|\Delta t + |\operatorname{Im}(k_{||})|\Delta x] \quad (3-6)$$

となる。

ここでx方向に沿ったSPの伝搬速度 V_{SP} をつかて Δt を表すと、 $V_{SP} = \Delta x / \Delta t$ の関係にあるのでこれを使って式(3-6)を書き換えると次のようになる。(指数部のみ)

$$[-|\operatorname{Im}(\omega)|\Delta t + |\operatorname{Im}(k_{||})|\Delta x] = -[|\operatorname{Im}(\omega)|/V_{SP} - |\operatorname{Im}(k_{||})|]\Delta x \quad (3-7)$$

V_{SP} は、 $\operatorname{Re}(\omega)/\operatorname{Re}(k_{||})$ よりも小さくなるので以下の関係式が得られる。

$$[|\operatorname{Im}(\omega)|/V_{SP} - |\operatorname{Im}(k_{||})|] > [|\operatorname{Im}(\omega)\operatorname{Re}(k_{||})| - |\operatorname{Im}(k_{||})\operatorname{Re}(\omega)|]/|\operatorname{Re}(\omega)| \quad (3-8)$$

このモードの定義によって^{8, 9)} $k_{||}/\omega$ は一定であり、これにより $\operatorname{Re}(k_{||})/\operatorname{Re}(\omega) = \operatorname{Im}(k_{||})/\operatorname{Im}(\omega)$ (3-9) の関係となり、(3-8)式右辺は0となる。

よって、 $[|\operatorname{Im}(\omega)|/V_{SP} - |\operatorname{Im}(k_{||})|]$ は常に正であるので、式(3-6, 7)から明らかなように+x方向の変位によって磁界は減少することになる。従って固定角度ATRモードは物理的に意味のあるモードである。

本研究で着目しているのは角度走査ATR法によって励起されるSPの特性であるので、このような ω 、 $k_{||}$ ともに複素数という仮定の必要なモードは考慮しない。しかし上で行ったのと同じ方法でSM、VMが物理的に意味のある解かどうか検討できるだろう。

ω 実数、 $k_{||}$ 複素数の下に3層分散式を解いて得た2つのモードSMとVMが、物理的に存在を許されるか否かを検討する。まずKretschmann配置で考えることとする。SMは $h < 46.8(\text{nm})$ の範囲ではx方向については波の増幅があり、プリズム内部では界面から遠ざかるにともない(-z方向)やはり振幅が増大する特徴を持っている。-図3-5参照- この場合波の増幅を与えるような機構は存在しないのでこれは非物理的なモードである。 $h > 46.8(\text{nm})$ でSMは、xおよび±z方向全てで減衰しているので物理的なモードである。

一方VMのフィールドはx方向では減衰するが、-z方向にはすべてのhで界面から離れるのにともない指数関数的に増大していく。これは意味の無いモードに見えるが、-z方向の磁場振幅の増大はx方向の波の減衰で打ち消される。したがってVMは物理的なモードであると思われる。

このような打ち消しが成立する条件を考えることにする。簡単化のためにプリズム内部のSPの指数関数的な変化をする部分のみで考えることにする。これはプリズム内部の点(x_0 , z_0)では、

$$H_{yp} \propto \exp[-|\operatorname{Im}(k_{||})|x_0 - |\operatorname{Re}(\alpha)|z_0] \quad (3-10)$$

である。ここで x_0 は正、 z_0 は負である。t秒後に波が($x_0 + \Delta x$, $z_0 + \Delta z$)に到達したとき指数関数部分は

$$\exp[-|\operatorname{Im}(k_{||})|x_0 - |\operatorname{Re}(\alpha)|z_0] \exp[-|\operatorname{Im}(k_{||})|\Delta x - |\operatorname{Re}(\alpha)|\Delta z] \quad (3-11)$$

となる。この指数部の符号が負なら電磁場は伝搬にともなって減少し、正なら増大す

ることとなる。

ここで $[-\text{Im}(k_{\parallel})\Delta x - \text{Re}(\alpha)\Delta z]$ の符号を検討する。 Δx と Δz は $V_x t$ と $-V_z t$ で表すことができる。 Δz は $-V_z \Delta x / V_x$ であり、 V_x, V_z は、それぞれ x 軸 z 軸に沿った SP の伝搬速度である。これを使うと、 $[-\text{Im}(k_{\parallel})\Delta x - \text{Re}(\alpha)\Delta z]$ は $[-\text{Im}(k_{\parallel})V_x + \text{Re}(\alpha)V_z]\Delta x / V_x$ と書き換えることができる。もし $|\text{Im}(k_{\parallel})| V_x$ が $|\text{Re}(\alpha)| V_z$ より大きい場合は、プリズム内部の SP のフィールドは伝搬するのにもとない指数関数的に減衰する。

このような条件は、 $-z$ 方向の伝搬が x 方向のものより低速度でかつ $-z$ 方向での増大割合が x 方向の減衰割合より小さいときに成立する。Kretschmann 配置の VM では $|\text{Im}(k_{\parallel})|$ は $|\text{Re}(\alpha)|$ より大きく、また $|\text{Re}(k_{\parallel})| < |\text{Im}(\alpha)|$ であるので V_x は V_z より大きくなる。 VM はすべての h の範囲でこれらの条件を満足する。したがって VM は物理的な意味のあるモードである。

また Otto 配置に関してもまったく同様の議論ができる。この場合既に述べたような物理的に意味のある VM であるための条件 $|\text{Im}(k_{\parallel})| V_x > |\text{Re}(\alpha)| V_z$ は、 $d > 150(\text{nm})$ の範囲で満足される。

このような解釈は、すでに述べたように固定角度 VM についても適応されて、固定角度 VM では空間的増大は時間的減衰によって打ち消されることで物理的なモードとして正当化できた。これは ω, k_{\parallel} とともに複素数なので空間的な増大、減衰過程とともに時間的なそれらを同時に考慮できたからである。ところが Ferguson ら^{2,3)} や本研究で取り扱っている ω 実数、 k_{\parallel} 複素数の条件では、このような空間的な過程と時間的な過程を同時に考慮することはできない。したがって Ferguson らの議論は誤りである。

3-5 ATR 信号と SM, VM との関係

SP は共鳴形 ATR 信号を生じさせることは良く知られている。ATR 信号の中のディップの位置 $k_{\parallel}^{\text{dip}}$ は、 $\text{Re}(k_{\parallel})$ と同一視されてきた¹⁾。しかし、 $k_{\parallel}^{\text{dip}}$ と $\text{Re}(k_{\parallel})$ は必ずしも一致しない。このくいちがいは $k_{\parallel}^{\text{dip}}$ が ATR 信号から求められることに起因する。ここで注意すべきことは、本研究で取り扱っているような小さな h, d の領域で SP の性質を検討するには、ATR 法は最適な方法ではないことである。そのことについて以下で詳しく検討していく。

例によって Kretschmann 配置で考えよう。図 3-10 は $k_{\parallel}^{\text{dip}}$ と $\text{Re}(k_{\parallel})$ を h の関数として描いたものである。プリズム-銀界面からの反射光強度は、プリズム底面での鏡面反射と銀-空気界面に励起した SP により放射される光の和として表される。 SP により放射される成分は式(2-67)の第 2 項で表される。この電界を E_{rad} として以下のように書き改めることにする。

$$E_{\text{rad}} = \frac{t_{\text{pm}} t_{\text{mp}} r_{\text{ma}} e^{-2\beta h}}{1 + r_{\text{pm}} r_{\text{ma}} e^{-2\beta h}} E_i \quad (3-12)$$

ここで t_{ji}, r_{ji} ($i=p, m; j=m, a$) は TM 偏光での Fresnel の透過係数および反射係数である。 p はプリズム、 m は金属(銀)、 a は空気を意味している。 β は金属での減衰定数であり、式(2-61)で $n=2$ としたものである。そして E_i は入射光の電界振幅である。入射光の角度を変えた場合 E_{rad} の最大値は界面方向(x 方向)の波数が $k_{\parallel}^{\text{rad}}$ であるときに得られる。 $k_{\parallel}^{\text{rad}}$ は図 3-10 の中に示してある。さらに銀-空気界面の空気側の電界は、

$$E_{m-a} = \frac{t_{\text{pm}} t_{\text{ma}} e^{-\beta h}}{1 + r_{\text{pm}} r_{\text{ma}} e^{-2\beta h}} E_i \quad (3-13)$$

で与えられる。 E_{m-a} の極大値は角度走査では、 k_{\parallel}^{m-a} において得られる。 k_{\parallel}^{m-a} もまた図 3-10 に描き込んである。また図 3-10 には 3 層分散式の解も描き込んでおり図中の k_{\parallel} の右肩の SM, VM は表面モードと仮想モードの意味である。

$h > 60(\text{nm})$ の範囲で $k_{\text{II}}^{\text{dip}}$ は $k_{\text{II}}^{\text{rad}}$, $k_{\text{II}}^{\text{m-a}}$, $\text{Re}(k_{\text{II}}^{\text{SM}})$ および $\text{Re}(k_{\text{II}}^{\text{VM}})$ と一致している。 $40(\text{nm}) < h < 60(\text{nm})$ の範囲内で $k_{\text{II}}^{\text{dip}}$ は $\text{Re}(k_{\text{II}}^{\text{SM}})$ と一致しているが、その他のものとは一致しない。ただし $h < 46.8(\text{nm})$ で SM は、物理的なモードでは無いことには注意しなければならない。 $h < 40(\text{nm})$ の範囲で、5つのタイプの k_{II} は全て他のものと食い違っている。 $k_{\text{II}}^{\text{dip}}$ は $h < 30(\text{nm})$ の範囲では $k_{\text{II}}^{\text{m-a}}$ とは随分ずれている。これは銀-空気界面での電界強度 $E_{\text{m-a}}$ が、ATR信号のディップの位置において最大値をとるわけでは無いことを意味する。この事はKretschmann配置でのSPの応用を考えるときには心にとめておく必要がある。

Otto配置についての同様な結果を図3-11に示す。 $k_{\text{II}}^{\text{m-a}}$ は銀-空気界面の金属側で最大値を得るような波数のx方向成分である。 E_{rad} は $d < 500(\text{nm})$ では明確な最大値を持たないので、この範囲では考慮していない。

$d > 900(\text{nm})$ の範囲では $k_{\text{II}}^{\text{dip}}$, $k_{\text{II}}^{\text{m-a}}$, $\text{Re}(k_{\text{II}}^{\text{SM}})$ および $\text{Re}(k_{\text{II}}^{\text{VM}})$ は全て一致しているので、3層分散式の解とATR信号から読み取ったSP特性は同じものといえる。

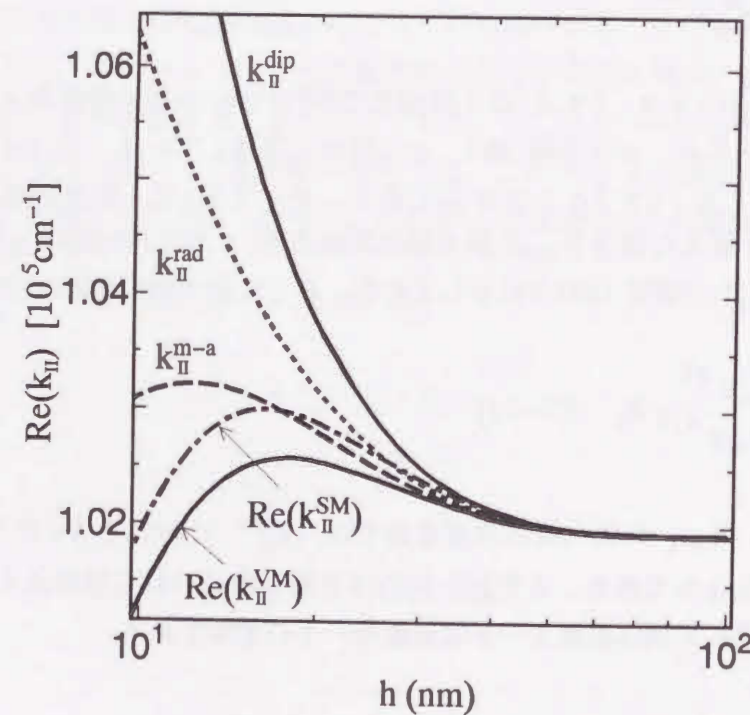


図3-10 Kretschmann配置での k_{II} の比較

$d < 900(\text{nm})$ の範囲では $k_{\text{II}}^{\text{dip}}$ と $k_{\text{II}}^{\text{m-a}}$, $\text{Re}(k_{\text{II}}^{\text{SM}})$ は $\text{Re}(k_{\text{II}}^{\text{VM}})$ とそれぞれほぼ同じ値を持つ組みになっているが、 $k_{\text{II}}^{\text{rad}}$ だけはどちらの組みよりも小さな値となる。

Kretschmann配置の場合と異なりOtto配置での $k_{\text{II}}^{\text{rad}}$ は、金属表面からの反射光の最大値で評価しているの、SP励起による空気-金属界面での電界強度の増幅が、空気中の透過波の電界を上回っていない限りSPの性質を捉えることができない。つまり、 d が $900(\text{nm})$ 以上であれば大きな強度を持ったSPが空気-金属界面に励起され、これがこの界面からの反射光強度の最大値となるが、 d が小さくなりプリズムの影響が強くなりすぎるとこの界面に励起されるSPの強度が下がり、臨界角以下でプリズム底面を透過した光の反射光強度の方が大きくなるので、反射光強度の最大値は次第に透過領域の方へ(k_{II} で言えば小さい値の方へ)移行していく。このような状態では $k_{\text{II}}^{\text{rad}}$ はもはやSP特性を反映していないことになる。

$k_{\text{II}}^{\text{dip}}$, $k_{\text{II}}^{\text{m-a}}$ は d の減少に対して良く似た傾向を示しているが、Kretschmann配置と同様に $d < 400(\text{nm})$ では $k_{\text{II}}^{\text{dip}}$, $k_{\text{II}}^{\text{m-a}}$ を同一のものと考えることができない。また $\text{Re}(k_{\text{II}}^{\text{SM}})$ および $\text{Re}(k_{\text{II}}^{\text{VM}})$ と比較すると $k_{\text{II}}^{\text{dip}}$, $k_{\text{II}}^{\text{m-a}}$ は小さい値となっている。この差は $d = 300(\text{nm})$ で $700(\text{cm}^{-1})$ 程度でありプリズム底面での角度差に換算してみると 0.4 度程になる。

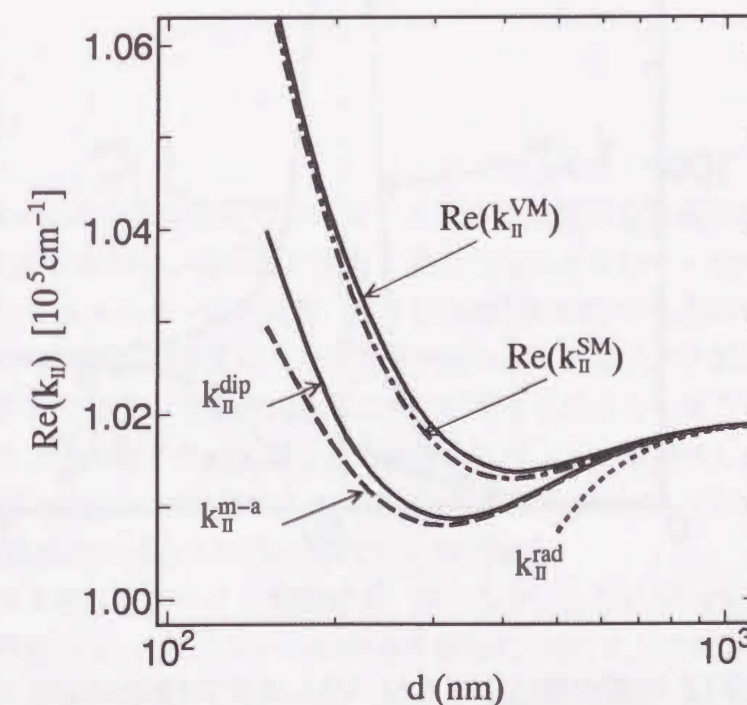


図3-11 Otto配置での k_{II} の比較

最後にSPの伝搬距離の面から考察を行う。2-3-2節で述べた方法で式(2-71, 72)を使いATR信号の半値幅から求めた L_{ATR} と、SM, VM両方について分散関係から求められた $\text{Im}(k_{II})$ から式(2-16)を使って計算した $L_{k_{II}}$ を図3-12, 13に示す。それぞれの伝搬距離はATR, k_{II} (SM, VM) の添え字をつけて区別した。

図3-2および3-7から予想していたようにSMの $\text{Im}(k_{II})$ は値が0となる点があるのでその様な h, d では伝搬距離が無限大となり発散してしまう。一方VMの方はATR信号の共鳴ディップの半値幅から求めた L と良く一致している。また、 h, d が薄くなるとATR信号中のSPディップは明確な形を見出せなくなる。これはプリズムの影響が強くなりすぎて、界面に強く局在できなくなるからである。これは薄い h, d ではVMの安定した解がなくなることと符合する。これらのことからVMがATR信号に現れるSP特性を表していると結論づける。

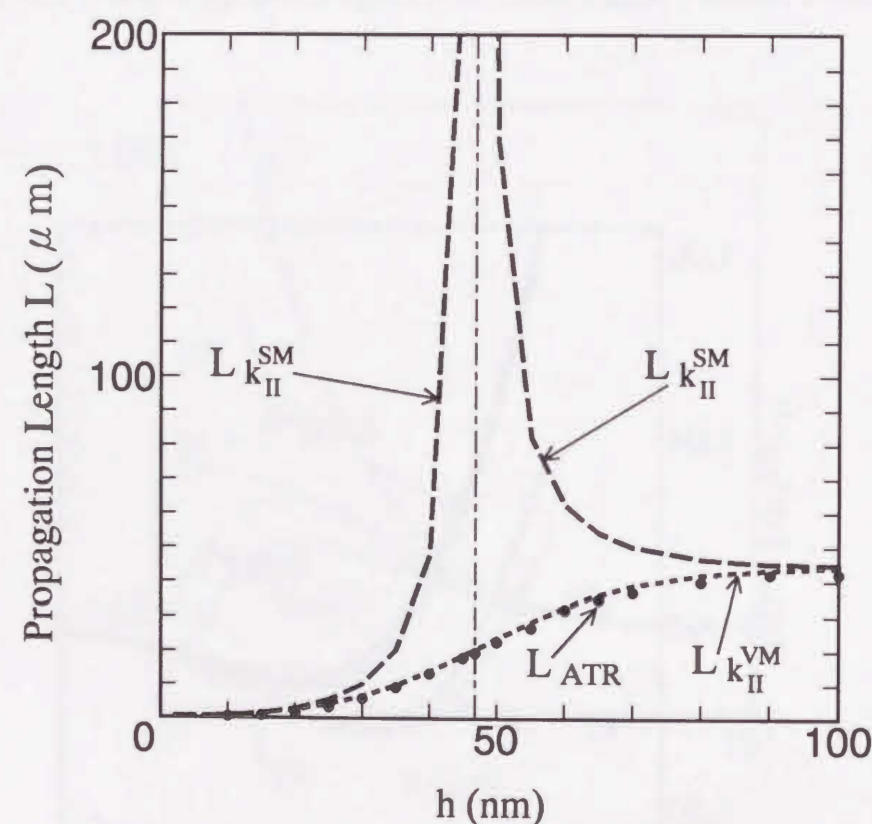


図3-12 伝搬距離によるSM, VM, ATR信号の比較
Kretschmann配置

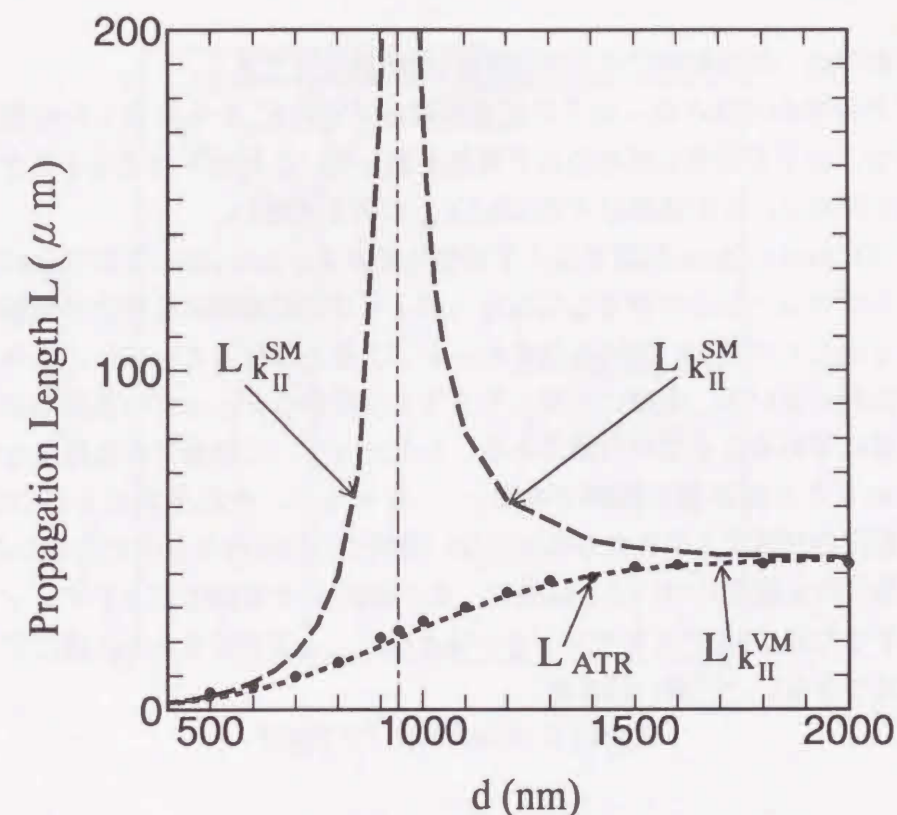


図3-13 伝搬距離によるSM, VM, ATR信号の比較
Otto配置

3-6 まとめ

Kretschmann配置とOtto配置について、SPの分散関係を数値計算によって解いた。 k_{II} は複素数としたから、各界面に対して垂直方向のエネルギーの流れが生じる結果となった。このエネルギーの流れが、SP活性膜(金属膜)から流れ出るのか、膜の方へ流れ込むのかはSPの性質に大きな影響を持つ。これはSPが界面に局在するからである。この章では波の増幅やプリズム中に伝搬するのにともなう振幅の増大が生じる理由を得ることができた。しかもどのようなSPモードが物理的に意味があるか判明した。それはKretschmann配置では $h > 46.8(\text{nm})$ の範囲のSMとVM, Otto配置では $d > 944(\text{nm})$ の範囲のSMと $d > 150(\text{nm})$ でのVMである。

角度走査ATR法を使うことによって、様々な k_{II} とSM, VMの k_{II} を比較して実数の ω 、複素数の k_{II} となるSPの特徴を考察した。 $\text{Re}(k_{II})$ では h, d の広い範囲で、 k_{II}^{dip} と $k_{II}^{\text{m-a}}$ の間には大きな差があるので、SPの性質を利用しようとするときには慎重に考える必要がある。さらに k_{II}^{nd} と k_{II}^{dp} の間にも同じ様にかなり違いがある。ATR信号のディップの最深部とSM, VMの $\text{Re}(k_{II})$ が一致するのはKretschmann配置で

は $d > 40(\text{nm})$, Otto配置では $h > 400(\text{nm})$ の範囲だけである。

A T R 信号から読み取った S P 伝搬距離と V M の k_{\parallel} から計算した伝搬距離は一致したので, A T R 信号に現れる S P 特性を表している解は V M であることが判明した。ただし上記の d, h の範囲以下では $\text{Re}(k_{\parallel})$ の差が大きい。

図3-14にKretschmann配置でのA T R 信号を示す。 $h = 100$ および $46(\text{nm})$ では S P 共鳴ディップはローレンツ型をしており, ディップの最深部の位置と半値幅が容易に求まる。しかし $h = 15(\text{nm})$ ではもはやローレンツ型とはなっていない。このような膜厚範囲の試料において, 実際に測定したA T R 信号からディップの最深部の位置と半値幅を正確に求めることは不可能である。したがって, この節で得た結果を実験によって確かめることは非常に困難である。なぜなら, それぞれの k_{\parallel} の特性は $h < 20(\text{nm})$ 程度の明確なA T R 信号の生じない領域でのみ現れるものであるから。このような議論はOtto配置についても同様で, $d < 500(\text{nm})$ の範囲ではS P ディップが臨界角に接近するために0次のF Pモードと一体となり, A T R 信号から正確にS P 特性を知ることにはできない。(図3-15参照)

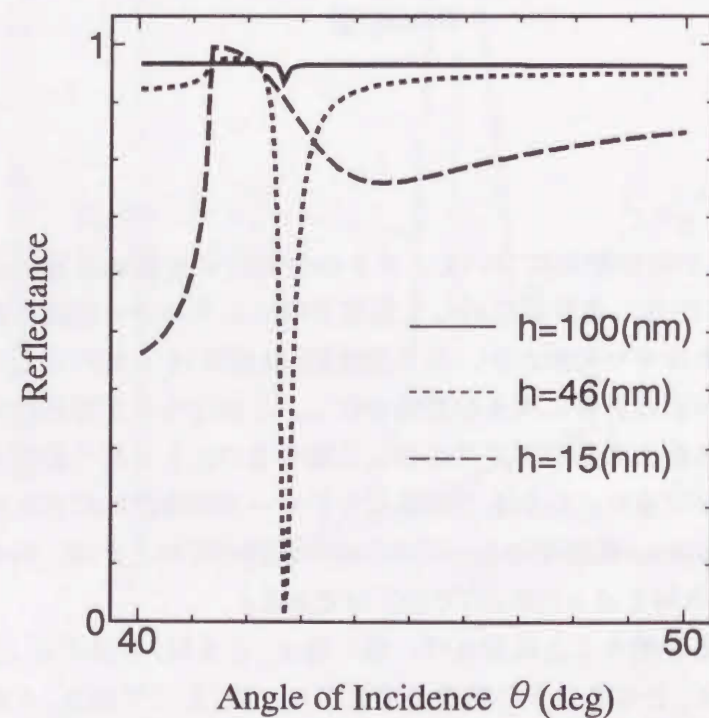


図3-14 Kretschmann配置でのA T R 信号の金属膜厚依存

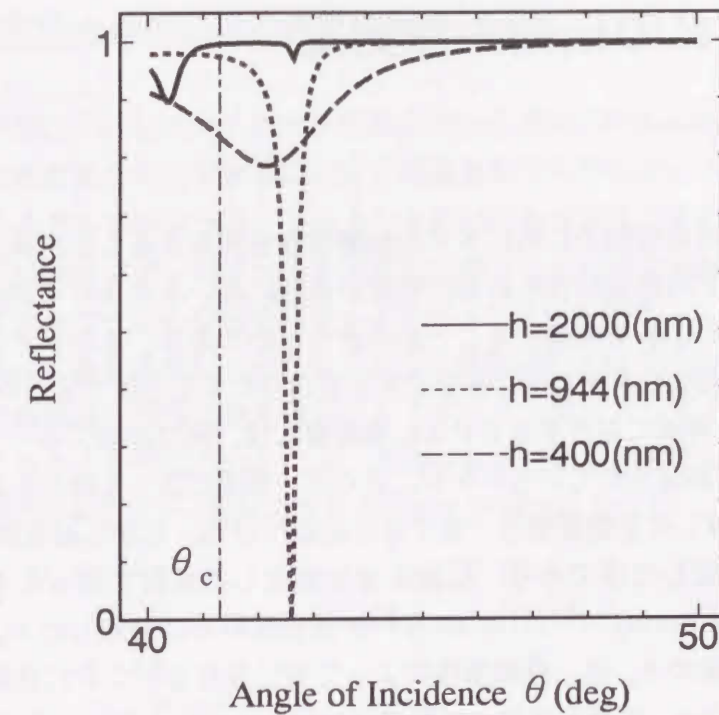


図3-15 Otto配置でのA T R 信号の空気層の厚み依存

3-7 参考文献

- 1) A. Otto: Surface Polariton, ed. V. M. Agranovich and A. A. Maradudin (North-Holland, Amsterdam, 1982) P. 177
- 2) P. Ferguson, F. R. Wallis: Surf. Sci. **76**(1978)483
- 3) P. E. Ferguson, F. R. Wallis and G. Chauvet: Surf. Sci. **82**(1979)255
- 4) T. Lopez-rios, F. Abeles and G. Vuye: J. Physique **39**(1978)645
- 5) M. Yano, M. Fukui, M. Haraguchi and Y. Shintani: Surf. Sci. **227**(1990)129
- 6) K. L. Kliewer and R. Fuchs: Adv. Chem. Phys. **27**(1974)355
- 7) G. S. Kovener, R. W. Alexander, Jr and R. j. Bell: Phys. Rev. **B14**(1976)1458
- 8) K. L. Kliewer and R. Fuchs: Phys. Rev. **150**(1966)573
- 9) K. L. Kliewer and R. Fuchs: Phys. Rev. **153**(1967)498

第4章 SPの伝搬距離測定

4-1 はじめに

様々な物質の物性の解明のためにSPの伝搬特性を利用することが良く行われている^{1,2)}。これはSPの界面局在性の為に物質の表面に高いエネルギー密度を与えることができ表面物性の応答を強調することができるためである。またSPの伝搬距離が十分長ければ光学的な双安定を含む多安定素子を造りだすことができる³⁾。

半無限金属-空気界面に存在するSPの伝搬距離 L は、幾つかのグループによって2-プリズム法により測定されている^{1,2,4)}。彼らは、測定によって得た L が金属の誘電率 ϵ_m を使って計算した伝搬距離と一致すると結論づけた。しかし彼らの使用した ϵ_m は他の研究者が測定した値であり、伝搬距離を測定した試料で測ったものではない。例えばSchoenwaldとBurstein⁴⁾はLenhamら⁵⁾が蒸着試料での測定した ϵ_m を使用している。しかし蒸着膜の ϵ_m は、作製条件によって常に異なる⁶⁾ことに注意しなければならないので、 L と ϵ_m の測定は同一試料で行わなければならない。その時、 L を ϵ_m から計算した伝搬距離と比較することができる。

MillsはSPの伝搬距離に対して表面凹凸の及ぼす影響を理論的に研究し、表面凹凸が L を変化させることを指摘した⁷⁾。これは界面を伝搬しているSPのエネルギーが表面凹凸により波数変換を受けそれにより空气中に放射される再放射損失、表面凹凸によりSPが界面上で散乱され、エネルギーの一部の伝搬方向が変わることにより失われる散乱損失が生じるためである。しかしMillsは、実際に測定した表面凹凸を使ってこれらの評価検討を行うことはしていない。

この章では伝搬距離 L の測定評価法について触れた後に、 L と ϵ_m の関係について実際に測定した L と ϵ_m を使って明らかにしていく。また伝搬距離に対する表面凹凸の考慮に関しては第5章で改めて行う。

これ以後の注意点について指摘しておく。今までの理論的な考察は波長632.8(nm)で行ってきたが、これ以後は10.6(nm)の波長に変更する。これは炭酸ガスレーザーの発振波長であり、この波長域では空気-金属界面を伝搬するSPの L はセンチメートルオーダーとなることが知られているので、SPの伝搬状況を比較的簡単に直接観測することができるからである。また金属媒質も銀から銅に変更する。これは銀の L が1(cm)以下⁴⁾なのに対して銅では、1.6~3(cm)程度になる^{1,4,8)}ことが予想されるからである。

4-2 試料の作製と伝搬距離の測定方法

試料は光学的に平坦なスライドガラス基板(26mm×76mm)の表面に、純度99.9(%)の銅を 10^{-4} (Pa)の真空度において室温のもとで熱蒸着して作製した。スライドガラス基板は中性洗剤、メチルアルコール、アセトンを用いて超音波洗浄を行ってから使用した。蒸発源としてはモリブデンのボートを使用した。これに電力供給を行うサイリスタ電源は、膜厚センサーからの信号をフィードバックさせて製膜コントローラ(ULVAC社CRTM-3)によって蒸着速度が一定となるように自動制御されている。(図4-1)

蒸着直後の銅膜はかなりの熱を持っておりすぐに大気にさらすと酸化等の膜の変質が急速に起こることが予想されるので、真空中に2時間以上放置して温度が下がってから取り出すことにした。(基板の支柱を通じて放熱される。)

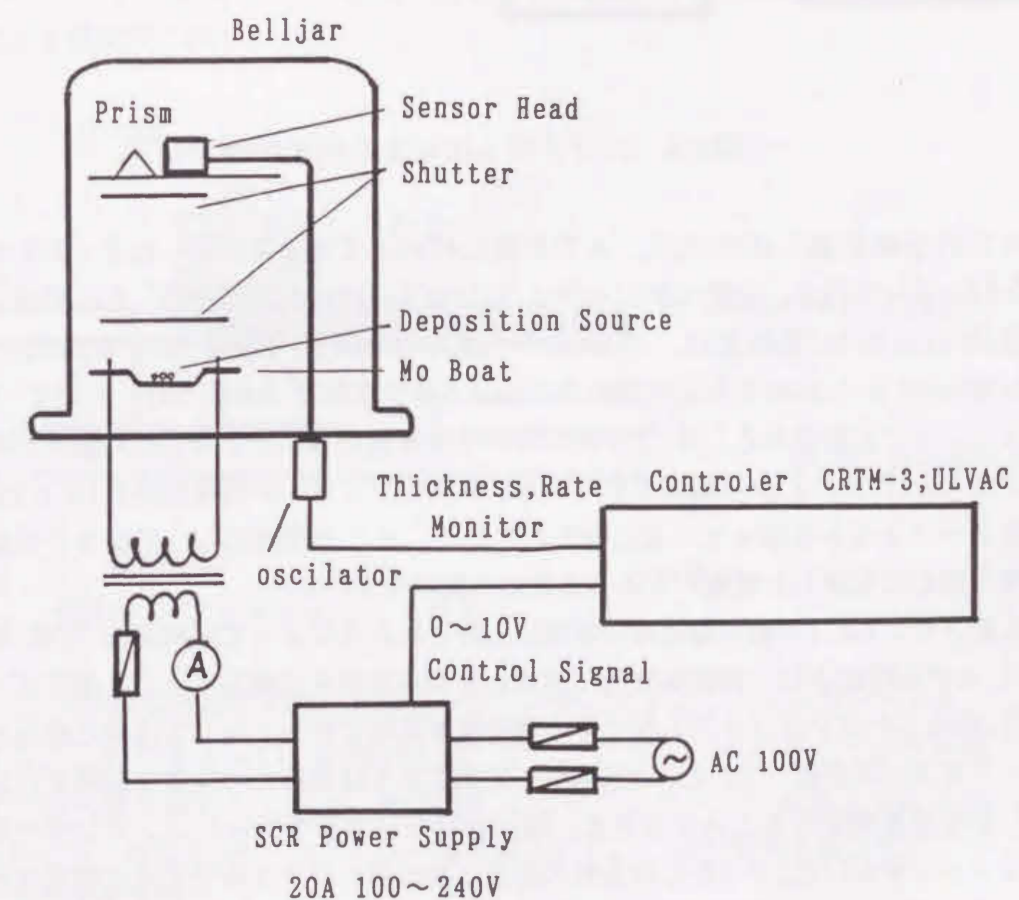


図4-1 真空蒸着系

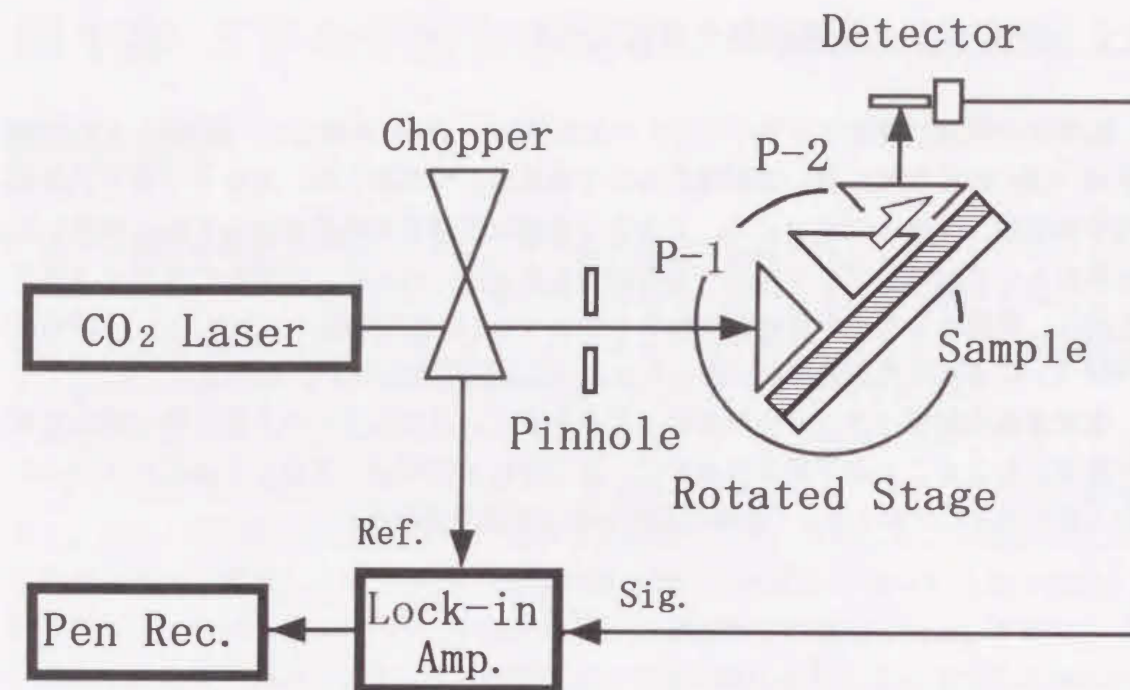


図4-2 2-プリズム法による伝搬距離測定系

S P の伝搬距離 L の測定は、A T R 法に代わって図4-2に示した2-プリズム法1, 2, 4)によって行う。炭酸ガスレーザー (Ultra Lasertec社 3722型) から発せられた波長 $10.6(\mu\text{m})$ に赤外光は、チョッパー (Mono light社 Model 9000 C. Freq. = 17Hz), ピンホール ($\phi=1.2\text{mm}$) を介して回転ステージ (理学電気社 Model SG7) 上の2-プリズムユニットに入射される。2-プリズムユニットは試料およびその上に配置された2つのプリズム (P-1, P-2) から構成されている。試料とプリズムの間隔は厚さ $16(\mu\text{m})$ のポリスターフィルムを使って一定に保たれている。—この間隔 $16(\mu\text{m})$ はS P の励起にも取り出しにも適した間隔⁹⁾であることから採用している—

入射プリズムP-1の直角端近傍の底面に入射された光によって試料表面 (空気-金属界面) にS P が励起され、指数関数的に減衰しながら界面を伝搬していく。検出プリズムP-2に到達したS P はプリズム端でその時の強度に応じた光となって空間に放出される。マイクロメータを使ってP-1, P-2の間隔を変化させては出射光の強度を記録すればS P の伝搬特性を測定することができる。検出器はガラス窓を持ったコンデンサー型マイクロフォンを用いた。P-2からの赤外出射光は検出器のガラス窓で完全に吸収され熱に変わる。これによって生じる空気振動をコンデンサー型マイクロフォンで捉え、電気信号に変換し、ロッキンアンプ (NF Elect. Inst. 5600A) を通してペンレコーダー (グラフィック SR6335) で記録する。

測定結果から、出射光強度の自然対数を縦軸に、P-1, P-2のプリズム間距離を横軸にとって図を描き、この近似直線の傾きから伝搬距離 L が求まる。

図4-3は実際に測定に使用している2-プリズムユニットの構造図である。左側の入射プリズムP-1の直角部は正確に回転ステージの中心となるように設計しており、どのような角度に回転させても常にこの角に光が入射される。P-1, P-2底面にはポリスターテープをはさんで、試料を蒸着したガラス基板が配置されている。P-1は $\phi=3(\text{mm})$ のボルトによってベースプレートに圧着固定されるが、P-1とベースプレートの間にガラス基板が挟まれているのでこれも同時に完全固定される。

一方出射プリズムP-2はマイクロメータステージに引かれる形で移動する。—移動量の最大値は $50(\text{mm})$ — このときP-2をガラス基板に押さえつける圧力が強すぎるとポリスターフィルムの損傷をまねき試料-プリズム間隔が保てなくなり、また圧力が弱くてもプリズム/テープ/試料が密着せず間隔が一定でなくなる。適切な圧力とするためにP-2はスプリングによってガラス基板に押さえつけてあり、圧力はスプリング上部のボルトにより微調整される。

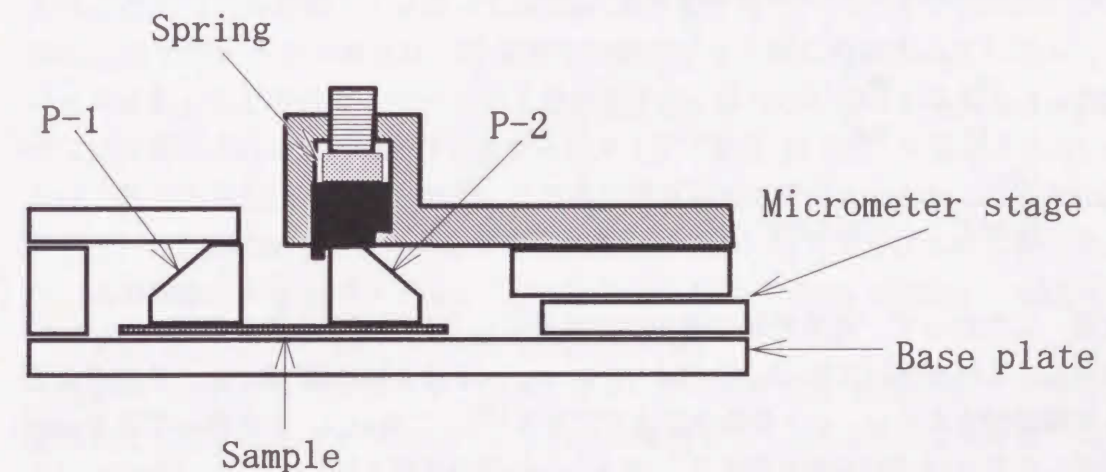


図4-3 2-プリズムユニット概形

図4-2の光学系を構築する際には炭酸ガスレーザーとチョッパーの間にピンホールを追加する。これとチョッパー以後のもの、2つのピンホールを通すことで炭酸ガスレーザーの光軸を確定しておき、その後に2つのピンホールを通して可視光線 (He-Neレーザー光など) をハーフミラー等で導入する。この可視光を用いて2-プリズムユニットの設置を行う。

4-3 誘電率の測定方法とLの評価方法

10.6 (μm) の波長域では、 $|\epsilon_m|$ が数千と非常に大きい。その上、ATR信号にはSP励起に伴う明確な構造が生じない。したがってATR法によって金属の誘電率を正確に測定することは非常に困難である。

銅の誘電率は紫外、可視域ではバンド間遷移—バンドギャップ約2.1(eV)—の影響があるために簡単な表式で表すことは不可能だが、近赤外より長い波長域ではバンド間遷移の効果は無視できるため、銅膜中の電子の運動はドルーデ(Drude)モデルによって表すことができる¹⁰⁾。それにより赤外波長域では、プラズマ角周波数 ω_p と緩和時間 τ を使って銅膜の ϵ_m を決定することができる。ドルーデモデルによると ϵ_m は、

$$\epsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + 1/\tau^2} - i \frac{\omega_p^2}{\omega\tau(\omega^2 + 1/\tau^2)} \quad (4-1)$$

で表すことができる。 ω は入射光の角周波数である。

近赤外での近似 $\omega \gg 1/\tau$ を考慮すると

$$\begin{aligned} \epsilon_m(\lambda) &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} - i \frac{\omega_p^2}{\tau\omega^3} \\ &= 1 - \frac{\omega_p^2}{(2\pi c)^2} \lambda^2 - i \frac{\omega_p^2}{\tau(2\pi c)^3} \lambda^3 \end{aligned} \quad (4-2)$$

となる。したがって、近赤外域の幾つかの波長でATR測定から各波長での $\epsilon_m(\lambda)$ を決定し、これを用いて $\text{Re}(\epsilon_m)$ 対 λ^2 、 $\text{Im}(\epsilon_m)/\lambda$ 対 λ^2 の図を描くと、それぞれの描く直線の傾きから ω_p と τ を得ることができる¹⁰⁾。この ω_p 、 τ を使ってSPの伝搬距離Lの表式(2-50)を書き換える。10.6(μm)での近似 $|\text{Re}(\epsilon_m)|$ 、 $|\text{Im}(\epsilon_m)| \gg 1$ を式(2-41)に代入して半無限金属-空気構造の k_{11} を計算し、それを式(2-50)に用いると以下ようになる。

$$L = \frac{|\epsilon_m|^2 c}{\text{Im}(\epsilon_m) \omega} = \left(\frac{\lambda}{2\pi} \right)^2 \frac{1}{c} \omega_p^2 \tau \quad (4-3)$$

以後この式を使ってLの評価を行う。

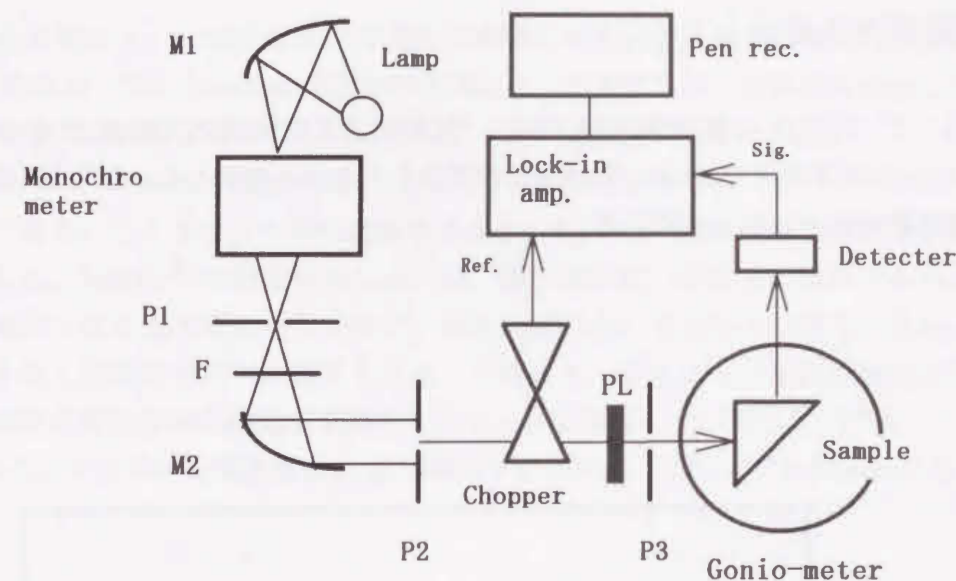


図4-4 近赤外域でのATR測定系

図4-4で示した誘電率の測定系について説明する。50(W)のハロゲンランプを光源とする白色光は、凹面鏡M1を使って分光器(島津製作所 SPG-1001R $f=102\text{mm}$)に入射される。分光器からの出射光は、分光器の出射スリット後に内蔵されているレンズでいったん絞られた後にピンホールP1を通過する。 $\phi=1(\text{mm})$ のP1を通過することで仮想的な点光源とされる。可視光カットフィルターF(東芝 IR-D80)を通過するさいに2次光である可視光は取り除かれる。これを凹面鏡M2で平行光としたものをピンホールP2、P3で部分的に取り出して単一波長のビームとしてプリズムに入射する。スペースの関係上チョッパー(Mono light社 Model 9000 C.Freq.=200Hz)、偏光子PL(Σ 光機 C-172)はP2、P3の間に設置してある。

試料のついたプリズムユニットはゴニオメータ(理学電気 Model SG7)の中心に配置されている。このプリズムユニットはOtto配置もしくはKretschmann配置で試料がセットされる。プリズム底面からの反射光は、ゴニオメータの検出腕上に配置してあるGeフォトダイオード(浜松ホトニクス B1918-08)で検出される。

入射角度を走査して得られた検出器からの信号は、ロックインアンプ(NF Elec. Inst. 5600A)を介してペンレコーダー(グラフテック SR6335)で角度走査ATR信号として記録される。このATR信号から2-3-1節で述べた反射率の式を用いて試行錯誤法(フィッティング)により ϵ_m とdもしくはhを決定する。(フィッティングについては2-3-2節も参照せよ)

またハロゲンランプと分光器を用いた測定系は、プリズムへの入射光強度が弱く、波長精度も $\pm 10(\text{nm})$ 程度と良くない。そこでより簡便な光源としてHe-Neレーザー(波長632.8nm)と780, 1300(nm)のレーザーダイオードを使用することもできる。

4-4 平坦ガラス基板上でのL

図4-5に2-プリズム測定結果を示す。試料は 3.2×10^{-4} (Pa)の真空度の下で0.5(nm/sec)の蒸着速度で200(nm)の厚さに作製されたものを使用した。図4-5から得られる伝搬距離は $L = 1.84$ (cm)である。

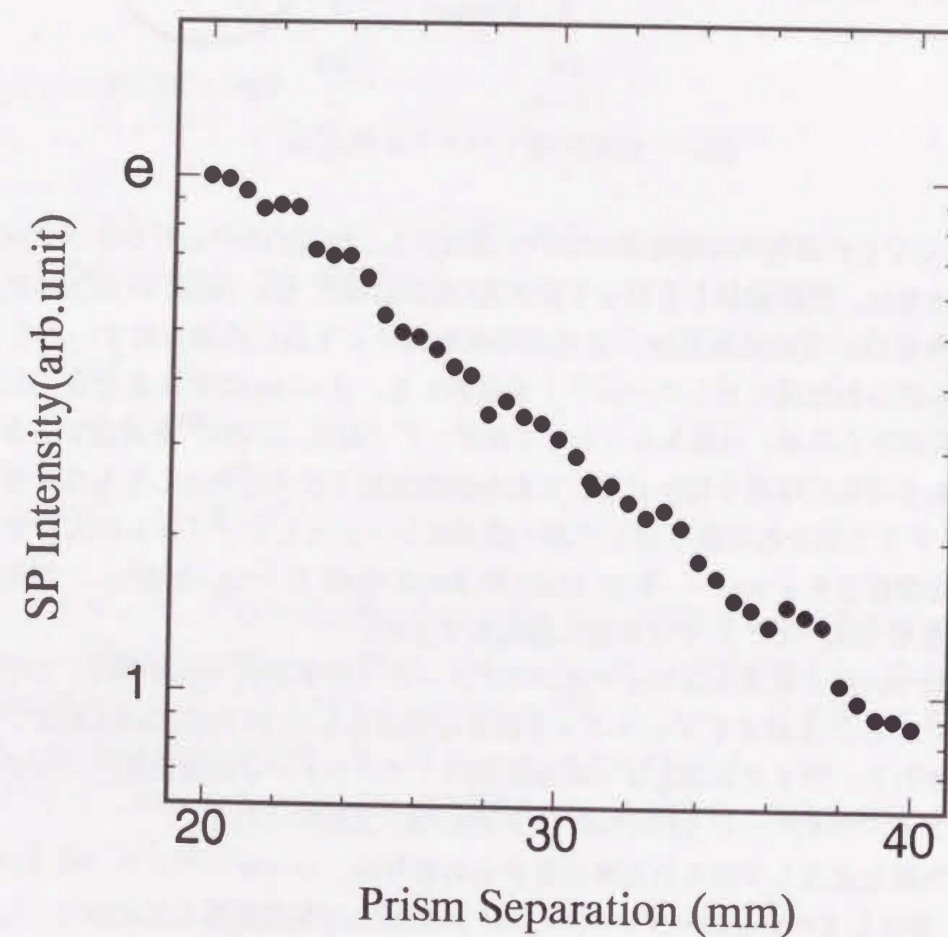


図4-5 2-プリズム測定結果
試料は、真空度 3.2×10^{-4} Pa, 蒸着速度0.5(nm)で作製
 $L = 1.84$ (cm)

誘電率測定は、伝搬距離測定用試料と同時にBK-7プリズム上に作製した銅の質量膜厚50(nm)のKretschmann配置試料を用いた。本来ならば伝搬距離を測定した試料の誘電率をOtto配置で測定すべきである、しかし近赤外波長では最適なプリズム-銅試料の間隔は、 $3(\mu\text{m})$ 程度となり、このような微小間隙を平行に保つことはほとんど不可能である。ここではその様な調整を必要としないKretschmann配置試料を使用することにした。Yanoら⁶⁾の測定結果によれば、銀の場合50(nm)以上の膜厚であればバルクの誘電率とほとんど変わらないので、銅蒸着膜においても50(nm)以上であればより厚い膜と同じ誘電率を持つと仮定してよいと考えた。したがって伝搬距離測定試料と誘電率測定用試料は同じ誘電率を持っているとして評価していくこととする。

図4-6にプラズマ角周波数 ω_p , 緩和時間 τ の決定のためのATR測定結果を示す。

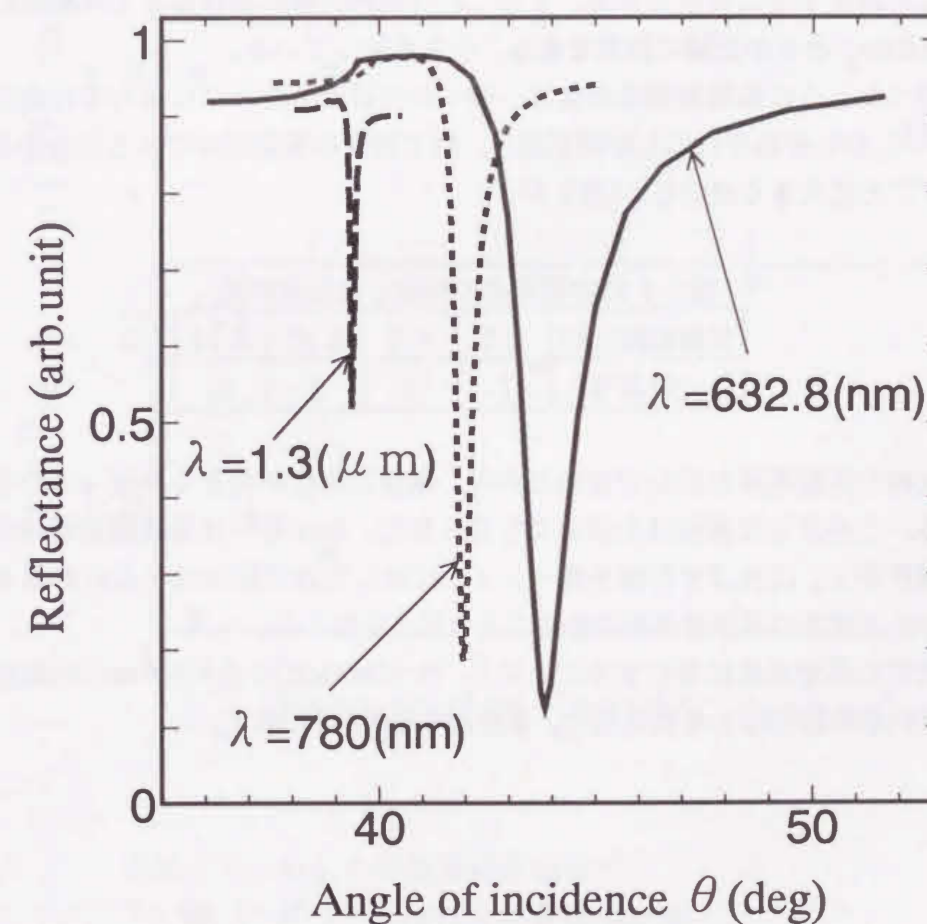


図4-6 誘電率測定のための、3波長でのATR信号

これから試行錯誤法によって得られた誘電率を、表4-1に示す。

表4-1 3波長でのATR信号解析結果

波長(nm)	Re(ϵ)	Im(ϵ)
632.8	-10.1	-0.93
780	-19.2	-1.31
1300	-66.8	-4.71

表4-1の誘電率から求まるプラズマ角周波数および緩和時間は $\omega_p = 1.35 \times 10^{16}(\text{rad/sec})$, $\tau = 1.32 \times 10^{-14}(\text{sec})$ となる。この結果から計算された伝搬距離は1.93(cm)である。これは2-プリズム法による実測値 $L = 1.84(\text{cm})$ と非常に良く一致している。したがってSPの伝搬距離 L を、同時に作製した試料で測定した ω_p および τ を使って評価することができる。またこれは近赤外域におけるATR測定によって試料固有の ω_p と τ が正確に決定できることを意味している。

既に述べたように伝搬距離の測定は、幾つかの研究グループによって行われてきた。1, 4, 8, 11)しかしそれぞれの L の測定値は、同じ物質の蒸着試料であるにもかかわらずグループごとに大きく異なる。(表4-2)

表4-2 他の研究者の測定した伝搬距離

伝搬距離(cm)	2.4	1.6	2.92	0.74
文献番号	1	4	8	11

これは試料の作製条件が同じでないために、試料の物性が大きく異なっているのが原因である。このような傾向は本研究でも見られた。Yanoら⁶⁾は金属膜蒸着時の真空度と蒸着速度が ϵ_m に及ぼす影響を調べ、 ϵ_m に対して真空度はほとんど影響せず、大きな寄与を及ぼすのは蒸着速度であることを明らかにした。

本研究でも蒸着速度に着目することにし、0.1(nm/sec)から2(nm/sec)の範囲の蒸着速度で試料を作製して L を測定した。測定結果を図4-7に示す。

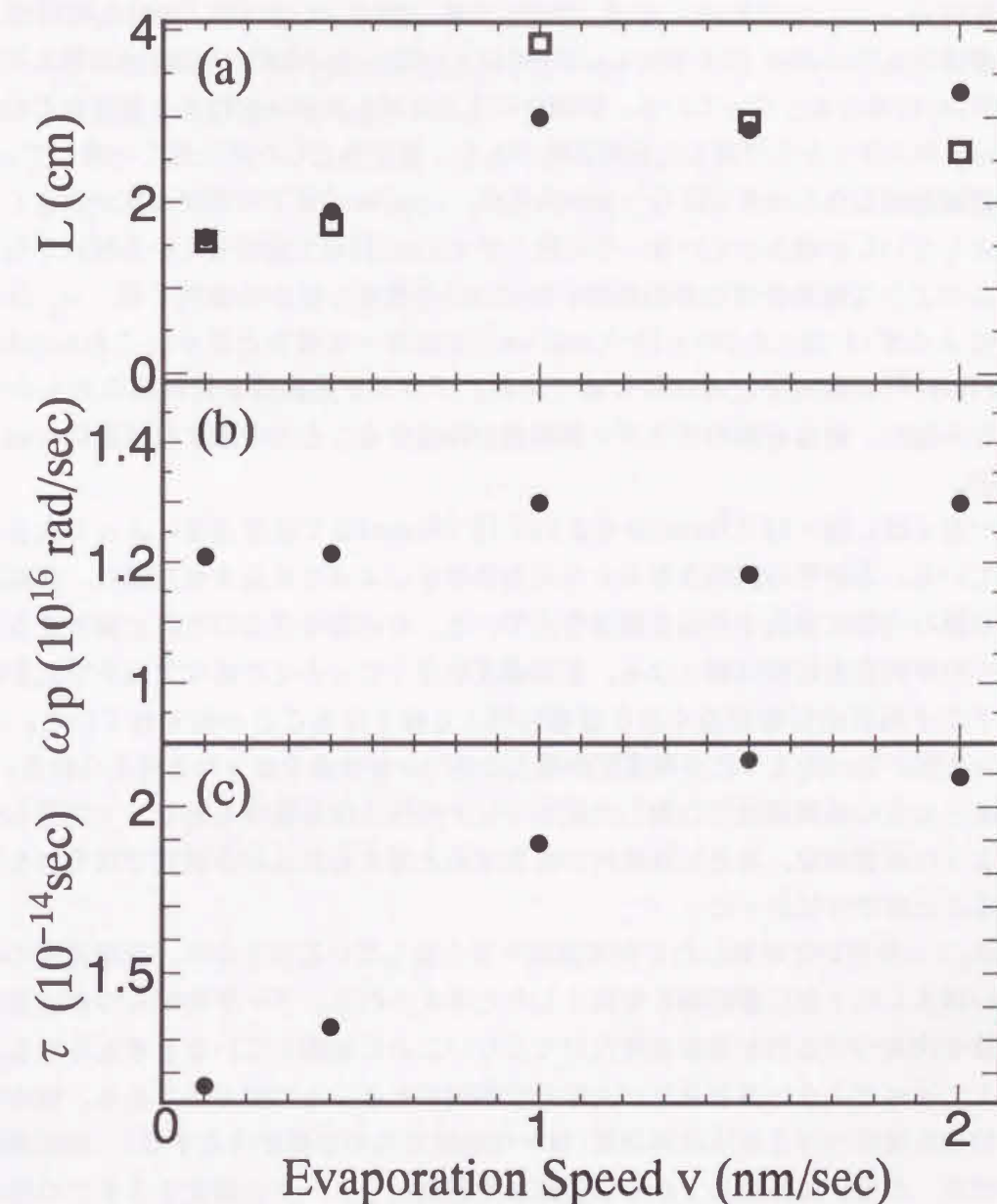


図4-7 L , ω_p , τ の蒸着速度依存性

(a) ● 2-プリズム法による直接測定値

□ (b), (c)の ω_p , τ による計算値

図4-7(a), (b), (c)はそれぞれ2-プリズム法で測定した伝搬距離 L , 近赤外域でのATR測定から決定した ω_p , τ を蒸着速度の関数としてまとめたものである。図4-7(a)に示されているように測定によって得られた L (●)は1.8(cm)から3.8(cm)の範囲内にある。蒸着速度0.5(nm/sec)以下での L は2(cm)以下となっているが、1(nm/sec)以上の範囲では3(cm)前後の値となっている。同図中の(□)は図4-7(b), (c)に示したそれぞれの試料の ω_p および τ から計算した伝搬距離であり、直接測定した値と良く一致している。

直接測定した L は多少ばらつきがあるが、1(nm/sec)までは蒸着速度が大きくなるのにともない L が増大していき、それ以上では3(cm)前後で飽和している傾向が見られる。

このような結果を得た原因を図4-7(b), (c)を参照しながら説明する。 ω_p は蒸着速度によらず $(1.25 \pm 0.05) \times 10^{16}$ (rad/sec)でほぼ一定値をとるが、これはJohnsonとChristy¹⁰⁾の測定値とほぼ同じ値である。プラズマ振動数が材料固有のものであり、銀なら銀の、銅なら銅のプラズマ振動数が存在することを考慮すれば適切な結果といえる。

一方 τ は 1.05×10^{-14} (sec)から 2.15×10^{-14} (sec)まで蒸着速度によって大きく変化している。本研究の試料作製のように加熱蒸着によって成長させた膜は、非結晶質であり膜の内部に空孔や欠陥を数多含んでいる。その様な構造の乱れと衝突することで電子の平均自由行程は短くなる。蒸着速度が速くなるとその様な欠陥や空孔が減少し、電子の平均自由行程が長くなり緩和時間 τ も長くなることが知られている。これによって図4-7(c)のように蒸着速度の増大に伴い τ が大きくなったと考えられる。これより大きな蒸着速度で作製した試料では τ が短くなる場合もあり、 τ が最も長くなるような蒸着速度、あるいは条件が存在すると考えられるが本研究ではそれを明確にすることはできなかった。

ω_p , τ を用いて計算した L が実測値を良く表していることから、蒸着速度の増加に伴い増大した τ が伝搬距離 L を長くしたと考えられる。データのばらつきは蒸着膜の物性を決定づけるのが蒸着速度だけではないことに起因していると考えられる。しかし上で述べたように蒸着速度が支配的な要因であることは明らかである。他の蒸着膜の物性を決定づける要因は真空度(様々な残留ガスの影響が存在する)、基板温度、銅の純度、あるいは作製してから伝搬距離や誘電パラメータを測定するまでの間の表面酸化、アニーリングなどが考えられる。

真空度に関しては常に 10^{-4} Pa台で行い、基板温度は室温で行った。蒸着源であるモリブデンボートを加熱して、銅の蒸着速度が一定になるまでに要する時間は蒸着のたびに異なり、その間に発生するモリブデンボートからの輻射熱による基板の温度上昇は避けることができない。また蒸着後一定時間真空中で放置、冷却を行ったが測定に要した時間や気温などによって酸化の程度は同じにはならない。2-プリズム測定、ATR測定の評価はこれらの考慮を一切していない、そうする代わりにこれら全部を含んだ物性値として伝搬距離、誘電率を評価しているので、これらについての考慮を行

うことは今後の問題である。しかし伝搬距離の直接測定値と、誘電率から計算した伝搬距離が良く一致していることは上で述べたような純粋な銅膜からのずれは考慮する必要が無いことを示している。いずれにしても銅膜は極めて酸化されやすい材料であるので、SPの伝搬距離に経年変化の無いようにするには、フッ化物での銅膜の表面コーティング処理などが必要である。

4-5 フッ化カルシウム下地膜のLへの影響

蒸着フッ化物膜上の蒸着膜は大きな表面凹凸をもつことが広く知られており^{12, 13)}, フッ化物膜を金属膜の下地層として用いることで金属の表面に凹凸を生じさせる目的でよく用いられる。Rasiguniらは、フッ化カルシウム下地膜上の厚さ70(nm)の銀膜の表面凹凸について研究している¹³⁾。彼らは測定対象となる表面のレプリカを作り透過型電子顕微鏡によりその表面の形状を観察記録し、それに画像処理を行い表面凹凸の評価をしているが、それによるとフッ化カルシウム下地膜表面には5(nm)前後の凹凸があり、この上に蒸着された銀膜にも同様の表面凹凸が生じている¹³⁾。

フッ化カルシウムはその膜厚に応じて表面の凹凸を大きく変える性質を持っており¹²⁾表面凹凸の大きさをを変えて物性測定を行うのに適している。フッ化カルシウム下地膜を与えた場合の金属膜の誘電率 ϵ_m の取り扱いには、2つの方法がある。FontanaとPantel¹⁴⁾は表面凹凸による光散乱現象とATR信号の測定結果を説明するために、フッ化カルシウム下地膜上の銅膜の ϵ_m と平坦ガラス基板上のその ϵ_m が同じであるとして取り扱っている。一方他のグループらは^{15, 16)}, フッ化カルシウム膜上の銀の ϵ_m は平坦ガラス基板上のものとは同じでないとして考えている。この点については後に検討することにする。

ここでは図4-8のように基板を2つの領域に分けて、一方にはフッ化カルシウム下地膜を平坦ガラス基板上に真空蒸着し、他方は平坦ガラス基板のままとして全体に銅を200(nm)程度蒸着した試料を用意した。このような銅の膜厚は、銅-空気界面に局在するSPの銅膜へのしみ込み深さが40(nm)程度であるので、SPのフィールドが直接フッ化カルシウム層に侵入せず、銅膜を半無限媒質とみなせる。銅の膜厚があまりにも厚いと下地膜の効果が銅の表面付近に反映されなくなることが考えられるが、厚さ100(nm)の銀膜の表面構造は、正確に基板表面の1(nm)以下のうねりなどの微細な構造を反映することが小松によって報告されており¹⁷⁾, 200(nm)の厚さの銅膜の表面であっても基板あるいはフッ化カルシウム下地膜の表面の構造が十分反映されると思われる。従ってフッ化カルシウム下地膜上の銅膜の表面凹凸は、ガラス平坦基板上の銅膜のものよりも大きくなると考えることができる。

こうすることにより銅の蒸着条件の違いによる試料のばらつきなしに、純粋にフッ化カルシウム下地膜のLにおよぼす影響のみを検討することができるようになった。平坦ガラス基板領域で測定したSPの伝搬距離をL、フッ化カルシウム下地膜を持つ領域での伝搬距離をL'と表すこととする。

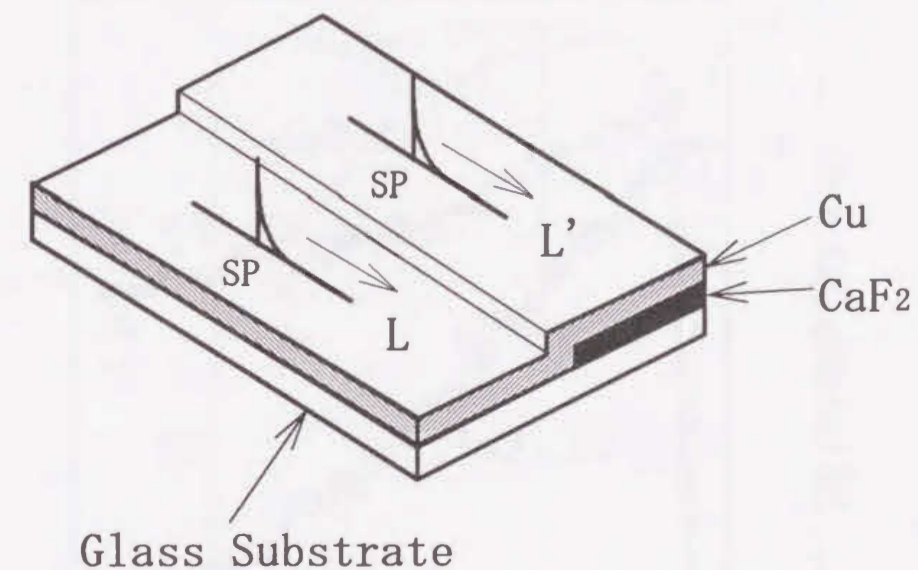


図4-8 フッ化カルシウム下地膜を持つ試料

フッ化カルシウムを20(nm)蒸着した後に銅を206(nm)蒸着した試料において行った、それぞれの領域での2-プリズム測定結果を図4-9に示す。横軸は入射プリズムと出射プリズム(図4-2の光路図中のP-1, P-2)の間隔、縦軸はP-2からの出射光強度を自然対数表示してある。いずれの領域においても完全な直線となっており、プリズム間隔に関して指数関数的に減衰していることを示している。平坦ガラス基板上のものに比べて、フッ化カルシウム下地膜を持つ銅膜でのSPの出射光強度は、プリズム間隔の増大にともない急速に減少していく。平坦ガラス基板上の銅膜でのSPの伝搬距離は $L = 2.38(\text{cm})$ 、フッ化カルシウム下地膜を持っている方では $L' = 1.80(\text{cm})$ となる。

それぞれの領域で測定した誘電率決定のためのATR信号を図4-10(測定波長 $1\mu\text{m}$)、図4-11(測定波長 $1.5\mu\text{m}$)に示す。これらの測定は伝搬距離を測定した後で同じ試料を使ってOtto配置のATR測定によって得られた信号である。4-4節で行ったKretschmann配置のATR測定は測定としては簡単であるが、フッ化カルシウム下地膜を持った試料には適用できない。Kretschmann配置の試料では入射光はプリズム/フッ化カルシウム膜/銅膜/空気というふうにフッ化カルシウム膜を通過しなければならない、蒸着で作ったフッ化カルシウム膜の物性が明らかでないし、FontanaとPantel¹⁴⁾によって議論されているようにプリズム-フッ化カルシウム間の凹凸が問題になるかもしれない。またKretschmann配置では銅の膜厚は50(nm)程度にしなければならないが、伝搬距離測定用の膜は200(nm)であり、銅の膜厚によって下地膜の影響が異なる可能性がある。これらの問題や疑問を解決する方法はただ一つ、伝搬距離を測定した試料でOtto配置ATR測定を行うことである。

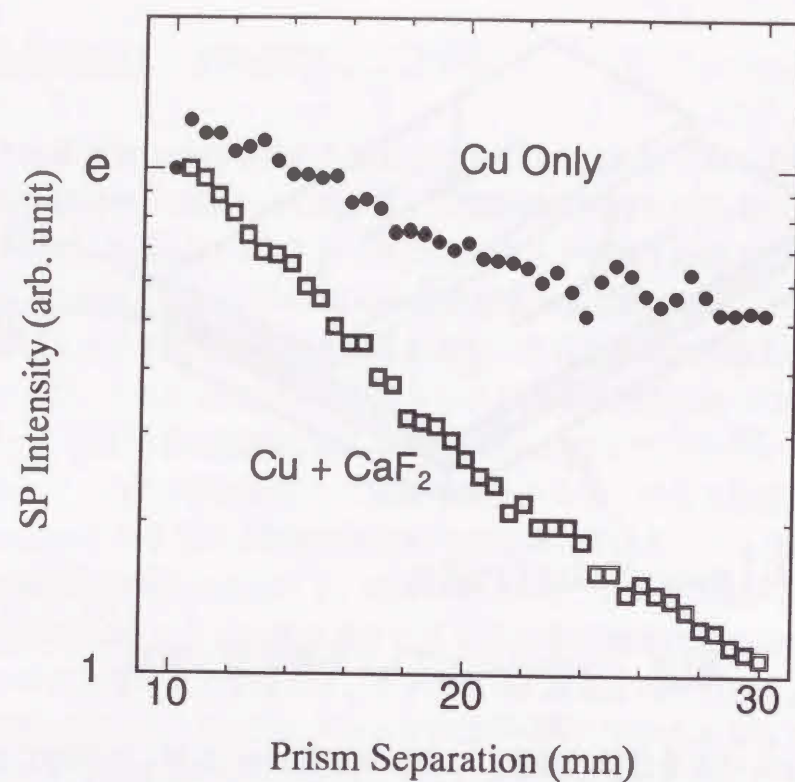


図4-9 平坦ガラス基板上の銅とフッ化カルシウム下地膜上の銅での2-プリズム測定結果。L=2.38(cm), L'=1.80(cm)

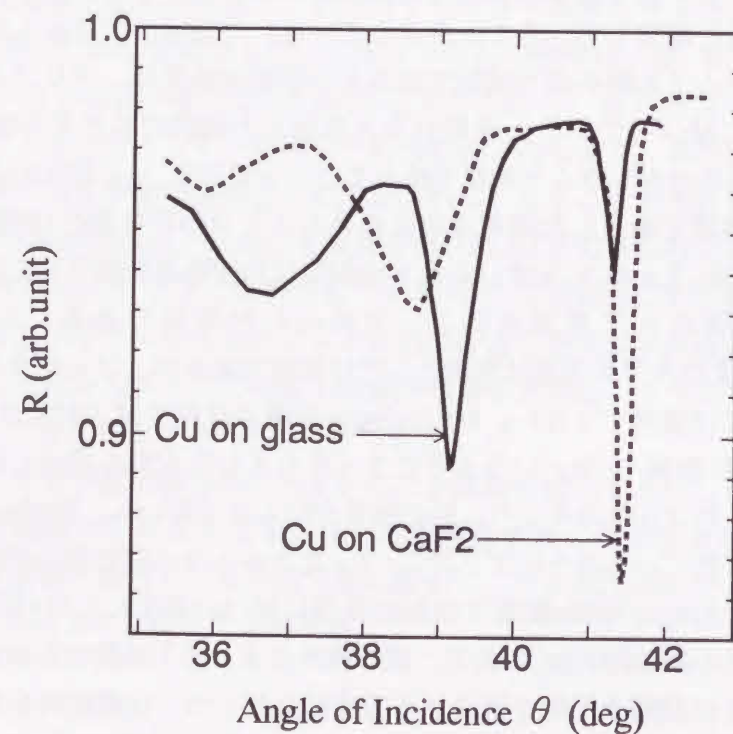


図4-10 波長1(μm)でのATR測定結果

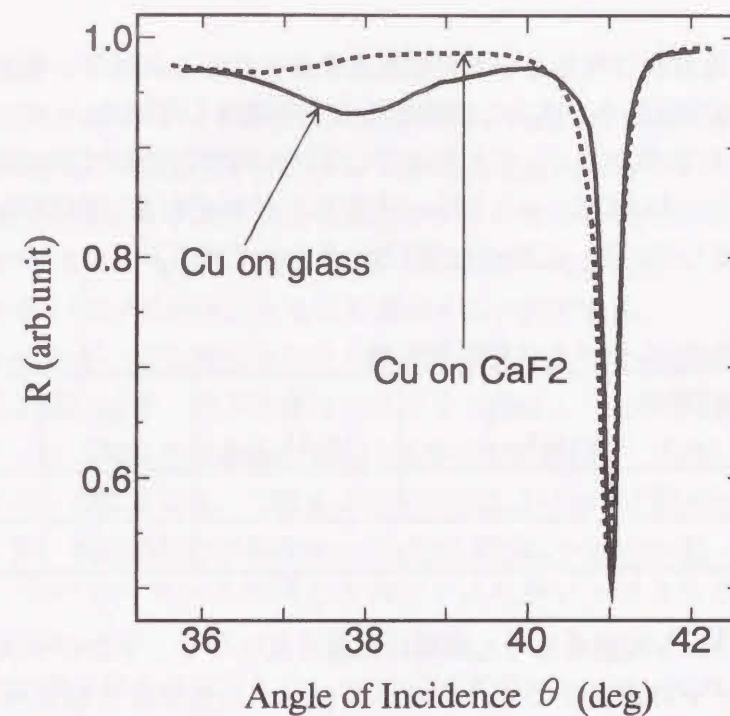


図4-11 波長1.5(μm)でのATR測定結果

Otto配置の最大の問題であるプリズムと試料を完全に平行に保つために、プリズム-試料間に3(μm)の厚さのポリスターフィルムを挟みこみ試料の裏側から補強板をあてがい、これをボルトで締め込むことによって試料をプリズムに圧着させた。これによりプリズム-試料間隔3.5(μm)を実現し鋭いATR信号を得ることができた。それぞれのATR信号解析から得られる ϵ_m の値は表4-3にまとめる。

表4-3(a) 平坦ガラス基板上の銅膜のATR測定結果

波長(μm)	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
Re(ϵ_m)	-36.8	-48.9	-57.8	-70.1	-84.8	-99.6
Im(ϵ_m)	-1.95	-2.86	-3.09	-4.05	-5.18	-6.51

表4-3(b) フッ化カルシウム膜上の銅膜のATR測定結果

波長(μm)	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
Re(ϵ_m)	-35.7	-41.8	-47.3	-55.7	-63.6	-72.2
Im(ϵ_m)	-1.62	-2.03	-2.34	-3.04	-3.45	-4.36

表4-3(a),(b)の ϵ_m の値を比較すると、各誘電率はすべての波長で平坦ガラス基板上のRe(ϵ_m)の絶対値がフッ化カルシウム下地膜を持つものより大きくなり、Im(ϵ

m)の絶対値も平坦ガラス基板上のものが大きくなった。これはフッ化カルシウム下地膜によって銅の複素屈折率が大きく変化することを意味している。

図4-10, 11の解析結果から ω_p と τ を決定して、それぞれの領域での伝搬距離を計算すると $L=2.28(\text{cm})$ および $L'=1.72(\text{cm})$ となり、それぞれ2-プリズム法による直接測定値と良く一致している。これらは表4-3にまとめてある。

表4-3 2つの領域の ω_p と τ および伝搬距離

銅膜厚 (nm)	CaF ₂ 膜厚 (nm)	ω_p (10^{16}rad/sec)	τ (10^{-14}sec)	L_{cal} (cm)	L_{exp} (cm)
206	---	1.35	1.32	2.28	2.38
206	20	1.01	1.78	1.72	1.80

フッ化カルシウム下地膜を持った銅膜の伝搬に関しても、平坦ガラス上の銅膜の場合と同様に ω_p と τ の測定ができ、これらを使って伝搬距離の測定値を再現できた。また銅膜は200(nm)もの厚さにもかかわらず、フッ化カルシウム下地膜の存在によって銅膜の誘電率は、平坦ガラス基板上のものと異なっていることが明らかとなった。

ガラス基板上の銀膜と比較してフッ化カルシウム下地膜上の銀膜はより多くの欠陥を含んでいることが知られているが¹⁸⁾、この結果は銅膜の場合についても適用できるはずである。そうであれば、 L' の測定結果と参考文献12, 17での議論から、フッ化カルシウム下地膜の作りだす欠陥が、200(nm)の厚さの銅蒸着膜にも多数現れていることになる。この点を考慮して表4-3の ω_p と τ について考察してみる。

フッ化カルシウム下地膜を持っている銅膜の ω_p はガラス基板上の銅のものと比べて低くなっているが、一方 τ は長くなっている。もしフッ化カルシウム下地膜の存在によって銅膜の表面にガラス基板上の銅膜のものより高い密度の欠陥や表面凹凸が生成されたとすると、SPのフィールドによって振動している電子はこれらによって散乱されるので、緩和時間 τ は短くなるように思えるので、一見この結果は矛盾したものに思える。

プラズマ角周波数の2乗は電子密度(n)に比例し、電子の有効質量(m^*)には反比例するから($\omega_p^2 \propto n/m^*$)、表4-3の ω_p についての結果はガラス基板上の銅の電子密度が、フッ化カルシウム膜上の銅のものより高いことを示している。これはフッ化カルシウム上の銅膜の表面の欠陥が、ガラス基板上のものより多いことから明らかである。したがってガラス基板上の銅膜中では、フッ化カルシウム膜上のものと比べて電子相互のクーロン(Coulomb)相互作用が強く、電子同士の衝突¹⁹⁾が激しいことになる。しかし金属中の電子同士の衝突によって決まる電子の平均自由行程は極端に長いので¹⁹⁾、表4-3のような場合の τ においては、電子同士の衝突の影響は無視することができる。

電子間のクーロン相互作用が強くなると、それは電子の有効質量 m^* の増大につなが

る¹⁹⁾。歪みポテンシャルを通して電子が音響フォノンと相互作用する場合には、金属の τ は m^* に反比例する²⁰⁾。熱蒸着した金属膜中の電子は、点欠陥、転位、積層欠陥、結晶粒界などの欠陥と相互作用する²¹⁾。しかし荷電点欠陥の場合以外は、これらの欠陥と電子の相互作用が m^* にどのように結び付いているか不明である。荷電点欠陥の場合、 τ は m^* の増大にともなって減少する²¹⁾。これらのことより、すべての欠陥との相互作用の結果 τ は m^* の増大にともない減少すると仮定する。

以上をまとめると、フッ化カルシウム膜上の銅膜に比べて平坦ガラス基板上の銅膜の欠陥の密度が低いので、電子密度は平坦ガラス基板上のものが高くなる。その結果電子同士のクーロン相互作用を通してガラス基板上の m^* は、フッ化カルシウムを下地膜とするものより大きくなる。これらの電子密度および m^* の違いは、両方の銅膜の τ に影響してくる。欠陥の密度の変化が m^* の変化よりも小さければ、ガラス基板上の銅膜の τ はフッ化カルシウム下地膜上の銅の τ より短いものとなる。さらに $n_g m_g^* > n_c m_c^*$ であれば表4-3の ω_p についても説明できる。ここで n_g, n_c はガラス上とフッ化カルシウム膜上の銅の電子密度であり、 m_g^*, m_c^* はガラス上とフッ化カルシウム膜上の銅中の電子の有効質量である。しかし以上のガラス上とフッ化カルシウム上の銅膜の電子密度 n と有効質量 m^* の違いについての解釈が、正しいか否か現時点では判断できない。そのためには実験による n, m^* の測定と、実際の銅電子の欠陥による散乱理論が必要となる。これは今後の課題である。

結局10.6(μm)の波長域では、フッ化カルシウム下地膜によって生成させられる銅膜の表面凹凸の考慮をしなくても、各々の領域の ω_p と τ が変化することだけで L と L' の差を説明できることが明らかとなった。

図4-12にフッ化カルシウム膜厚に対する L'/L を示す。フッ化カルシウム膜厚の増加に伴い L'/L は減少している、すなはち L と比較した L' の長さが確実に減少している。フッ化カルシウムの表面凹凸は膜厚の増加にともない増大し、その上に蒸着された銀膜の表面凹凸もフッ化カルシウムの表面凹凸と同様に増加することが知られているが¹³⁾、これはフッ化カルシウム下地膜上の銅膜にも適応できる。すなはち、フッ化カルシウムの膜厚増加にともない表面凹凸と共に表面の欠陥も増加するので、その上に蒸着された銅膜の内部や表面の欠陥もフッ化カルシウム膜厚の増大によって多くなると考えられる。従ってフッ化カルシウム下地膜を持つ銅膜の ω_p, τ の変化はフッ化カルシウム膜厚に依存することとなり、図4-11のような L' の減少となったと考えられる。

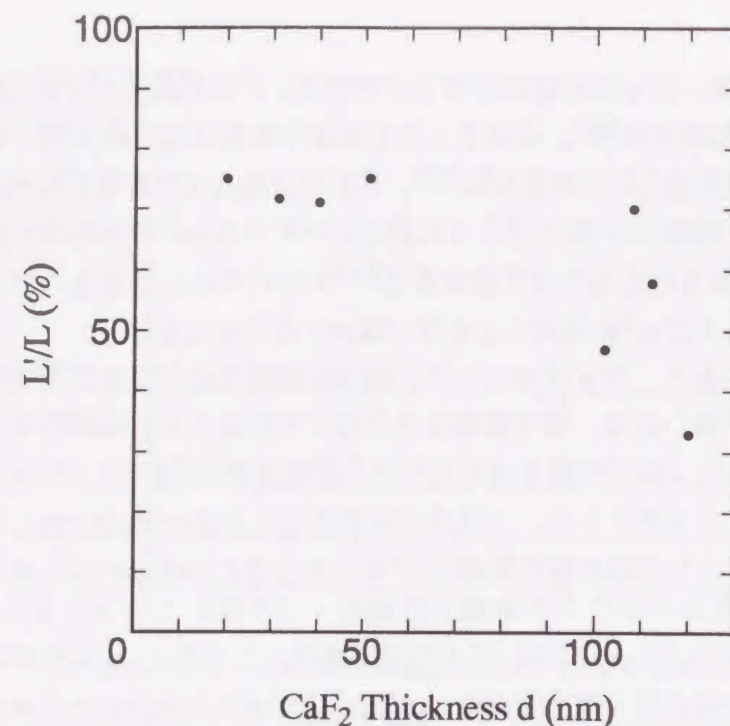


図4-12 L' 減少率のフッ化カルシウム膜厚依存

4-6 まとめ

波長 $10.6(\mu\text{m})$ での2-プリズム法によって、銅-空気界面を伝搬するSPの伝搬距離 L の測定を行った。伝搬距離測定を行った試料でATR測定を行い、その試料固有のプラズマ角周波数 ω_p と緩和時間 τ を測定した。この ω_p と τ から計算した L は2-プリズム法による測定値と一致した。

L は銅を熱蒸着する時の蒸着速度に依存することが分かり、蒸着速度 $0.1(\text{nm}/\text{sec})$ では $1.6(\text{cm})$ であった L が $1(\text{nm}/\text{sec})$ 以上では $3(\text{cm})$ 前後になった。これは蒸着速度に応じて ω_p と τ が変化しているためと分かった。

ガラス平坦基板上に銅を蒸着したもので測定した伝搬距離 L は、フッ化カルシウム下地膜上に蒸着した銅の伝搬距離 L' より長くなった。これはフッ化カルシウム層の存在により ω_p と τ が変化したためであるとして説明できることを示した。また L' の減少はフッ化カルシウム膜の厚さに依存することが分かった。

4-7 参考文献

- 1) G. N. Zhizhin, M. A. Moskalova, E. V. Shomina and V. A. Yakovlev: Surface Polaritons, ed. V. M. Agranovich and D. L. Mills (North-Holland, Amsterdam, 1982) P93
- 2) R. W. Alexander, Jr, R. J. Bell and C. A. Ward: Electromagnetic Surface Modes ed.
- 3) V. M. Agranovich and T. A. Leskova: Progress in Surf. Sci. **29**(1988)169
- 4) J. Schoenwald: Polaritons, ed. E. Burstein (Pergamon Press Inc., New York, 1974) P. 139
- 5) A. P. Lenham and D. M. Treherne: J. Opt. Soc. Am. **55**(1966)683
- 6) M. Yano, M. Fukui, M. Haraguchi and Y. Shintani: Surf. Sci. **227**(1990)129
- A. D. Bordman (John Wiley & Sons, New York, 1982) P. 201
- 7) D. L. Mills: Phys. Rev. **B12**(1975)4036
- 8) D. A. Bryan, D. L. Begley, K. Bhasin, R. W. Alexander, R. J. Bell and R. Gerson: Surf. Sci. **57**(1976)53
- 9) D. L. Begley, D. A. Bryan, R. W. Alexander and R. J. Bell: Appl. Opt. **16**(1977)1549
- 10) P. B. Johnson and R. W. Christy: Phys. Rev. **B6**(1972)4370
- 11) J. D. McMullen: Solid State Commun. **17**(1975)331
- 12) G. Rasigni, F. Varnier, J. P. Palmari, N. Mayani and M. Rasiguni: Optics Comm. **46**(1983)294
- 13) F. Varnier, N. Miyani and G. Rasiguni: J. Vac. Sci. Technol. **7**(1989)1289
- 14) E. Fontana and R. H. Pantell: Phys. Rev. **B37**(1988)3164
- 15) Y. Naoi and M. Fukui: J. Phys. Sci. Jpn. **58**(1989)4511
- 16) G. Rasigni, F. Varnier, M. Rasiguni, J. P. Palmari and A. Llebaria: Phys. Rev. **B27**(1983)819
- 17) 小松啓: 応用物理 **44**(1975)1280
- 18) Y. Okuno, M. Fukui and Y. Shintani: Surf. Sci. **271**(1992)201
- 19) C. Kittel: Introduction to Solid State Physics (John Wiley & Sons, New York, 1986) 6th ed. Chap. 10, P. 278
- 20) 永宮健夫, 松原武生, 植松泰忠, 久保亮五, 山下次郎, 橋口隆吉: 固体物理学(岩波書店, 東京, 1961) 第16章 P. 155
- 21) J. M. Ziman: Electrons and Phonons (Oxford, London, 1963) Chap. 6, P. 220

第5章 表面凹凸の測定と表面凹凸のLへの影響

5-1 はじめに

4-5節でフッ化カルシウム下地膜は銅膜の誘電率(ϵ_p , τ で評価される。)を変化させて、これらの変化により伝搬距離の変化を十分説明できることを示した。フッ化カルシウム下地膜はその上の銀膜の表面に凹凸を生成することが知られており^{1,2)}、これは銅膜でも同様であると考えられる。ところで表面凹凸による伝搬距離の変化はMills³⁾によって表面凹凸パラメータ δ と σ を用いて検討されている。それゆえ σ , δ の値がわかればMills理論により表面凹凸のLへの影響を検討できる。

KrögerとKretschmannはKretschmann配置で電流源モデルを使って金属-空気界面に励起したSPが金属の表面凹凸によって摂動を受けることによって空間に放射される散乱光の測定から表面凹凸パラメータを決定する方法を開発した⁴⁾。またNaoiとFukui⁵⁾は、従来1組の σ , δ では散乱光の空間分布の一部分だけしか再現できなかったものを、複数組みの σ , δ を使うことによってKretschmann配置の銀膜の散乱光を完全に再現した。この章ではNaoiとFukuiの方法⁵⁾により実験によって得られる銅膜の σ , δ を用いて、Lに対する表面凹凸の影響について検討する。

5-2 表面凹凸の測定方法と評価方法

表面凹凸の測定はKretschmann配置における散乱光測定によって行われる。測定系を図5-1(a), (b)に示す。He-Neレーザー(日本電気 GLS5360)を光源とする波長632.8(nm)のレーザー光は、チョッパー(Mono light Model 9000 C.Freq.=200Hz)、偏光子(応用光電 GTH-10)をへてTM偏光の断続光とされ、ピンホールを介してゴニオメータ(理学電気 Model SG7)の中央に設置されたプリズムに入射される。プリズム底面からの反射光はSiフォトダイオード(浜松フォトニクス S1330-8BQ)で検出され、電気信号に変換される。フォトダイオードからの信号はロッキンアンプ(NF Elect. Inst. 5600A)を通してペンレコーダー(グラフテック SR6335)で記録される。

まず図5-1(a)の測定系でATR測定を行いSP励起角を測定し、プリズムへの入射角をここに固定する。その後検出器をプリズムの裏側にまわし、180度走査させて試料表面からの散乱光を測定する。(図5-1(b))

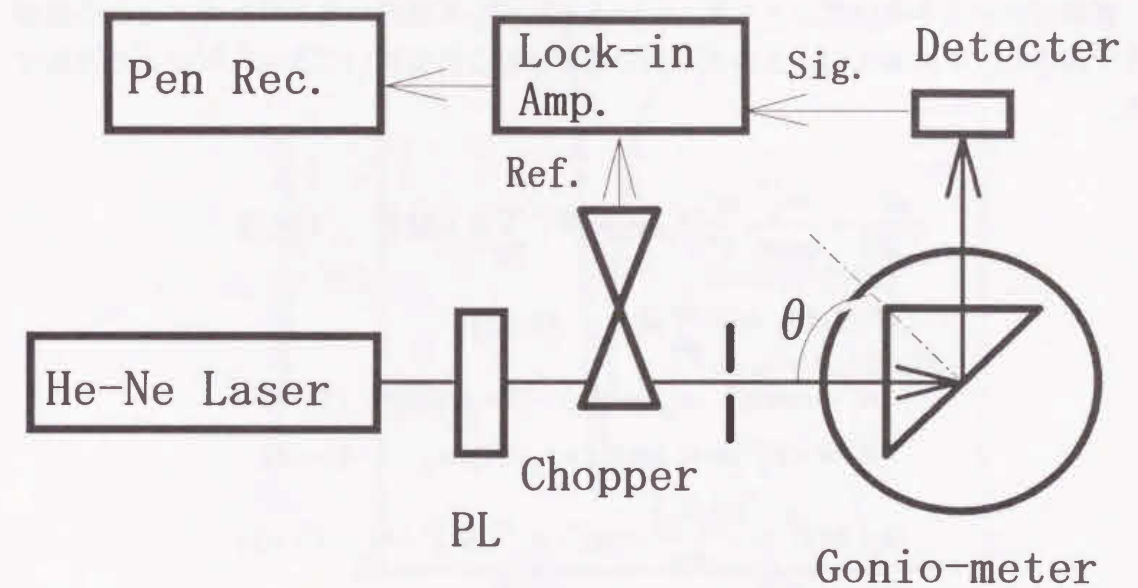


図5-1(a) ATR信号測定系
 θ はプリズム底面への入射角である。

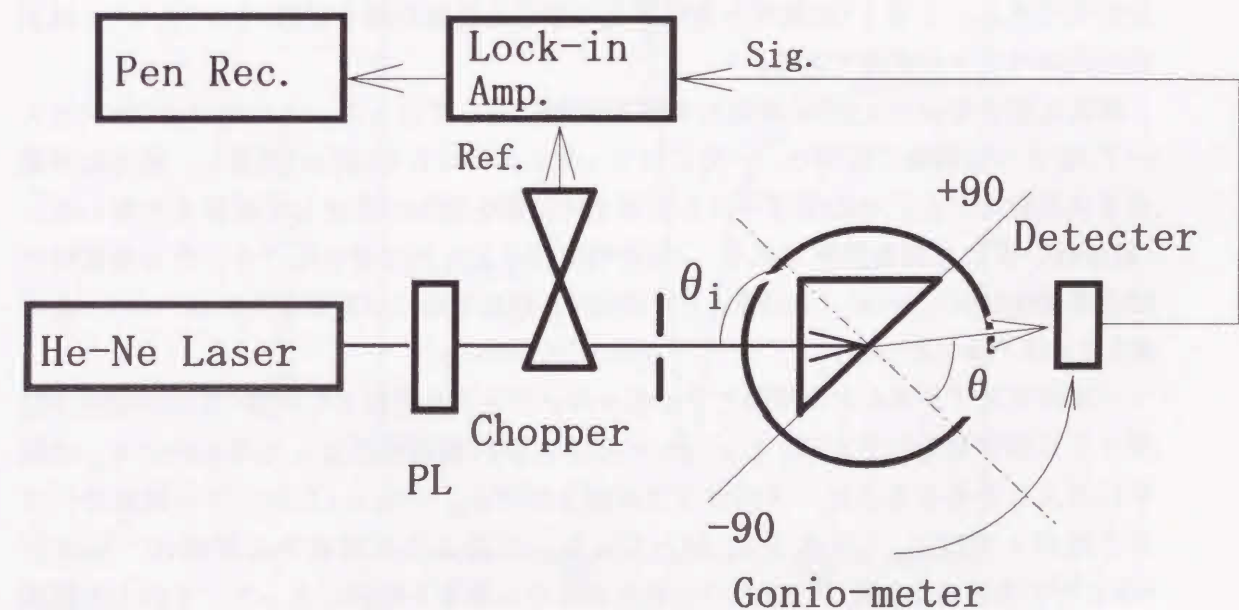


図5-1(b) 散乱光測定系
 θ_i はプリズムへの入射角、 θ は試料からの散乱光の観測角であることに注意。

表面凹凸の大きさはガウス分布していると仮定して凹凸の横相関距離 σ と凹凸振幅 δ で表され、TM偏光のときの散乱光の測定値をこれを用いて次式(4, 5)により評価する。

$$\frac{dI}{I_0 d\Omega} = \frac{4\epsilon_p^{1/2}}{\cos\theta_i} \frac{\pi^4}{\lambda^4} |t_p(\theta_i)|^2 |W|^2 \sum_{j=1}^2 |s_j(\Delta k)|^2 \quad (5-1)$$

$$|W|^2 = |\epsilon_m - 1|^2 \sum_{m=1}^2 |W_m|^2 \quad (5-2)$$

$$W_1 = \cos\theta(1 - \epsilon_p \sin^2 \theta_i)^{1/2} [1 - r_p(\theta)] \quad (5-3)$$

$$W_2 = -\epsilon_p^{1/2} \sin\theta_i \sin\theta [1 + r_p(\theta)] / \epsilon_m \quad (5-4)$$

$$|s_j(\Delta k)|^2 = \frac{(\sigma_j \delta_j)^2}{4\pi} \exp[-\sigma_j^2 (\Delta k)^2 / 4] \quad (5-5)$$

$$\Delta k = \frac{2\pi}{\lambda} [\epsilon_p \sin^2 \theta_i + \sin^2 \theta]^{1/2} \quad (5-6)$$

式(5-1)左辺は単位観測立体角の規格化散乱光強度であり、 θ_i はプリズムへの入射角、 θ は散乱光の観測角(図5-1を見よ)、 ϵ_p , t_p , r_p はそれぞれプリズムの誘電率、透過率、反射率である。 $|W|^2$ は試料と空気界面に生じる振動双極子関数、 $|s(\Delta k)|$ は表面凹凸スペクトル密度である。

散乱光測定をKretschmann配置の銅蒸着試料に対して行った。1つのプリズム(BK-7)を2つの領域に区切り、一方にはフッ化カルシウムを20(nm)蒸着し、他方は平坦ガラス基板とした。その後プリズム底面全体に銅を55(nm)蒸着して試料を作製した。(膜厚はいずれも質量膜厚である。)蒸着時のパラメータはフッ化カルシウム蒸着時には蒸着速度0.5(n/secm), 真空度 4.0×10^{-4} Pa, 銅蒸着時には蒸着速度2(nm/sec), 真空度 5.3×10^{-4} Paであった。

平坦ガラスプリズム上の銅膜とフッ化カルシウム下地を持った銅膜のKretschmann配置ATR信号をそれぞれ図5-2(a), (b)に示す。試行錯誤法によって得られた ϵ_m は図中に挿入してあるように、平坦ガラス基板上では $\epsilon_m = -11.2 - i1.01$, フッ化カルシウム下地膜上では $\epsilon_m' = -8.6 - i1.33$ となった。このような誘電率の評価は, NaoiとFukui⁵⁾の方法によった。つまりフッ化カルシウム蒸着下地膜によって, その上の銅膜の誘電率は変化したこととなった。

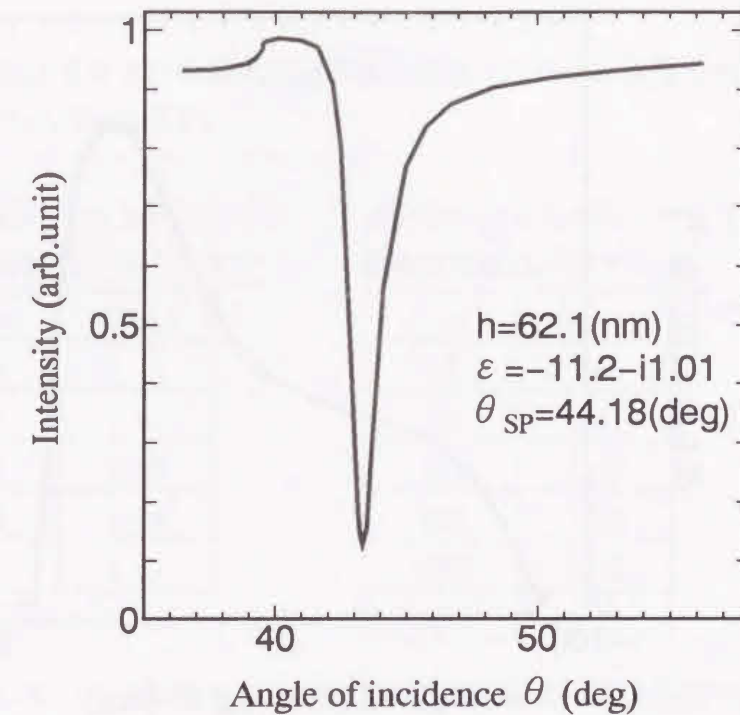


図5-2(a) 平坦ガラス基板上の銅膜のATR信号

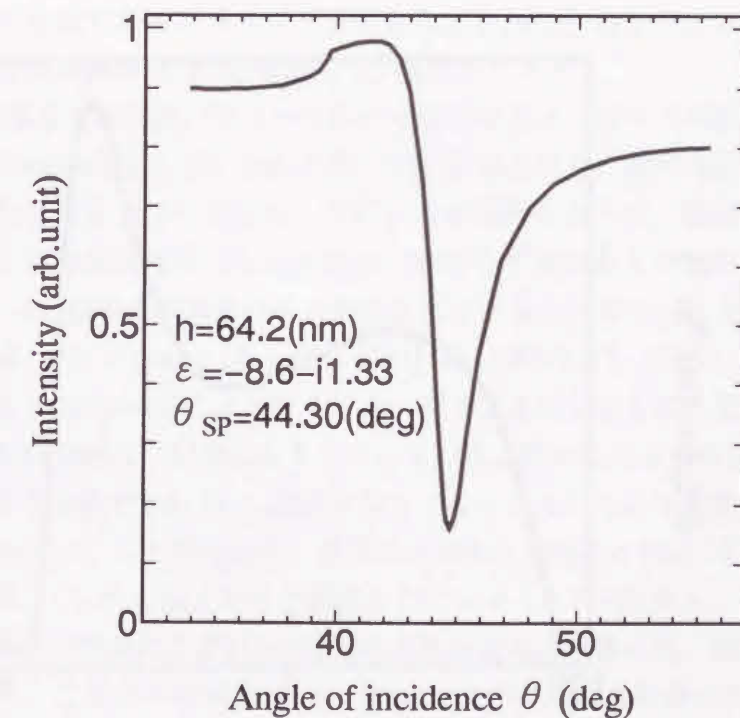


図5-2(b) フッ化カルシウム上の銅膜でのATR信号
フッ化カルシウム膜厚は20(nm)

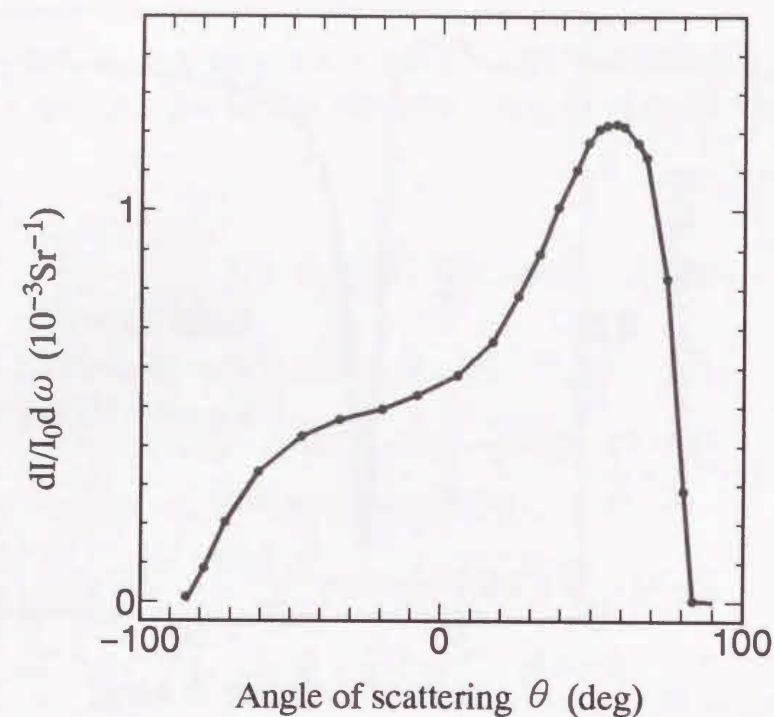


図5-3(a) 平坦ガラス基板上の銅膜からの散乱光測定結果

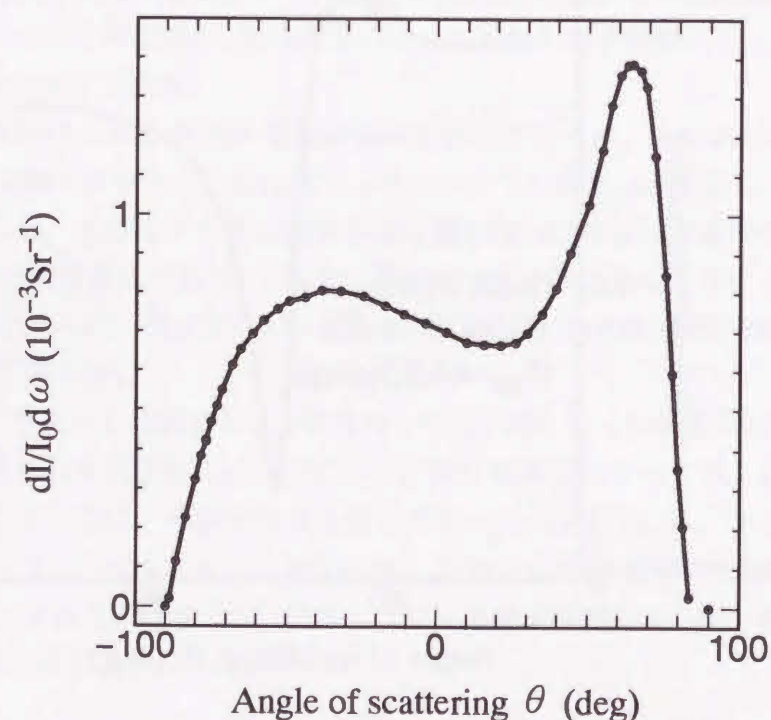


図5-3(b) フッ化カルシウム膜上の銅膜からの散乱光測定結果

また図5-3(a), (b)はそれぞれの散乱光測定値であり、これらから得られた表面凹凸パラメータは表5-1(a), (b)に示す。

表5-1(a)ガラス上の
銅の表面凹凸パラメータ

σ (nm)	δ (nm)
120	1.15
310	1.05
500	0.93
820	1.24
1700	1.01

表5-1(b)フッ化カルシウム上の
銅の表面凹凸パラメータ

σ (nm)	δ (nm)
50	1.55
120	1.41
300	1.12
550	1.35
1000	2.15
1800	3.10

表5-1(a), (b)において σ の大きな(~ 1000 (nm)以上)表面凹凸は基板であるBK-7プリズムのうねりに起因するものであり、平坦ガラス上の銅膜の凹凸が σ (nm)/ δ (nm)=820/1.24, 1700/1.01であるのに比べてフッ化カルシウム上のは σ (nm)/ δ (nm)=1000/2.15, 1800/3.10と大幅に大きくなっている。これはフッ化カルシウム下地の影響ではなく基板であるガラスプリズム自体の表面のうねりが、フッ化カルシウム下地膜試料の方が大きかったことを示している。

σ が500(nm)程度までの凹凸パラメータにのみ着目すると、ガラス基板上の銅の表面凹凸は σ (nm)/ δ (nm)=120/1.15, 310/1.05, 500/0.93となり、銀の表面凹凸より多少大きめであるがほぼ同じような値となった⁵⁾。この試料のように、室温において熱蒸着によって作製した金属膜は完全な結晶成長とはならず少なからず荒れた表面となっており、 δ が ~ 1 (nm)程度の表面凹凸を自然に含んでいる。一方フッ化カルシウム下地膜を持つ銅では δ (nm)/ σ (nm)=50/1.55, 120/1.41, 300/1.12, 550/1.35を得る。両者に共通の σ である120(nm)の δ を比較すると、ガラス基板上的のものと比べてフッ化カルシウム下地膜を持つ銅は1.23倍に大きくなっている。両者に含まれる300, 500(nm)程度の凹凸に関してもそれぞれ1.07, 1.45倍となりフッ化カルシウム下地膜によって表面の凹凸が強調されていることがわかる。さらに σ の小さな凹凸 σ (nm)/ δ (nm)=50/1.55が観測されており、(しかも最大の δ が観測されている!)フッ化カルシウム下地膜の存在によって、銅膜の表面に δ が1(nm)以上の大きな表面凹凸の生成、強調がおきていることが分かった。このような現象はNaoiとFukuiの平坦基板上的銀の表面凹凸($\delta \sim 1$ (nm)以下)⁶⁾と、Varnierらのフッ化カルシウム下地膜上の銀の表面凹凸($\delta \sim 2$ (nm))⁷⁾の比較から予想されていた結果と同様である。これで銅膜の表面凹凸を得ることができたので、次節で表5-1に示した σ , δ を用いて伝搬に対する表面凹凸の影響を評価していく。

5-3 Lにおける表面凹凸の影響の考察

Millsは金属-空気界面に表面凹凸が存在するとき、そこを伝搬するSPが受ける2つのSPエネルギーの損失過程について検討している。1つはSPのエネルギーが凹凸によって空气中に放射されることによる損失、もう1つは界面上で散乱されることによる損失である³⁾。これらの損失は表面凹凸がガウス分布をしていると仮定して δ と σ の2つのパラメータで表現することができる。Millsは、 δ 、 σ を使って表面凹凸が存在するときのLの変化を式に表した。それを L^M とする。

$$\frac{1}{L^M} = \frac{1}{L^{(R)}} + \frac{1}{L^{(SP)}} \quad (5-7)$$

$$\frac{1}{L^{(R)}} = \frac{(\delta\sigma)^2 \omega^5}{2\pi c^5} \frac{|\epsilon|^{3/2}}{(|\epsilon|-1)^2} \int_{-\pi}^{+\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\theta \cos^2 \theta \sin \theta e^{-\left(\frac{\sigma}{2}\right)^2 \left| \vec{k}_{\parallel}^{(0)} \right|^2 \tan^2 \varphi} \times \left(\sin^2 \varphi + \frac{(|\epsilon| + \sin^2 \theta)^{1/2} \cos \varphi - |\epsilon|^{1/2} \sin \theta}{|\epsilon| \cos^2 \theta + \sin^2 \theta} \right)^2 \quad (5-8)$$

$$\frac{1}{L^{(SP)}} = \frac{2(\delta\sigma)^2 \omega^5}{\pi c^5} \frac{|\epsilon|^{7/2}}{(|\epsilon|-1)^{9/2}} \int_{-\pi}^{+\pi} d\varphi \sin^4(\varphi/2) e^{-\left(\frac{\sigma}{2}\right)^2 \left| \vec{k}_{\parallel}^{(0)} \right|^2 \tan^2 \varphi} \quad (5-9)$$

ここで φ は、SPの伝搬方向からの偏角で、 θ は、界面に対する鉛直方向からの偏角である。 $L^{(R)}$ はSPエネルギーが、凹凸により空气中へ放射されることによるLへの寄与に相当する。 $L^{(SP)}$ は界面内での他のSPへの散乱によるLへの寄与に相当する。いずれも $\delta\sigma$ の積に比例している。ただしMills³⁾は、 ϵ は実数の ϵ_m であると近似しているので、式(2-50, 4-3)で表される誘電損に起因するLへの寄与分は考慮していない。これらすべてを考慮した L^{TOT} は、誘電損による寄与分を加えて次のようになる。

$$L^{TOT} = \left(\frac{1}{L^M} + |2\text{Im}(k_{\parallel})| \right)^{-1} \quad (5-10)$$

図4-11のような L'/L が、銅の表面凹凸のみで生じたと仮定して L^M を計算して(誘電率はガラス基板上の銅膜のものを使用した)、 L' を再現しようとする、そのため

に必要な $\delta\sigma$ 積は、430から1100($\text{nm} \times \mu\text{m}$)と非常に大きなものが必要となる(表5-2)。

表5-2 L'/L を満足する $\sigma\delta$ 積

L (cm)	L' (cm)	L'/L (%)	$\sigma \times \delta (\text{nm} \times \mu\text{m})$
1.6	1.2	75	530
2.4	1.8	75	430
2.4	1.7	71	480
3.0	2.1	70	430
3.6	2.1	58	510
1.9	0.9	47	880
2.4	0.8	33	1100

このような大きな $\delta\sigma$ 積を蒸着膜で得ることは、膜厚(200nm)よりも大きな凹凸振幅 δ が必要となり不可能である。また表5-1から計算できる $\delta\sigma$ 積は1000(nm)以上の σ のものも計算に入れても、8.97($\text{nm} \times \mu\text{m}$)となりとてもLからL'へのような伝搬距離の変化を説明することはできない。表5-2の凹凸パラメータを用いて計算した L^M 、 L^{TOT} を表5-3に示す。誘電率の値は表4-3のフッ化カルシウム上の銅の ω_p と τ から計算した値を用いた。

表5-3 凹凸パラメータから計算した L^M と L^{TOT} ($\lambda=10.6\mu\text{m}$)

$\sigma (\text{nm})$	$\delta (\text{nm})$	$1/L^M (\text{cm}^{-1})$
50	1.55	9.32E-8
120	1.41	4.41E-7
300	1.12	1.71E-6
550	1.35	8.15E-6
1000	2.15	6.54E-5
1800	3.10	4.08E-4
1/L ^M (cm ⁻¹)合計		4.84E-4

表5-3の全ての表面凹凸を考慮してもそれから求まる L^M は20.7(m)にもなる。一方(2-16)式から求まる伝搬距離は1.72(cm)であるので、このような L^M の値では総合的なSPの伝搬距離 $L^{TOT}=1.72(\text{cm})$ となり、 L^{TOT} を決定的に変化させることはできない。 L^{TOT} の値は、式(2-16)から誘電率を用いて計算される伝搬距離Lの1.72(cm)と同じとなった。したがって波長10.6(μm)での伝搬距離は、表面凹凸の影響をまったく受けないことが明らかとなった。

同様に可視光域(632.8nm)での表面凹凸の影響を表5-4に示す。誘電率の値は図5-2(b)のATR信号の解析結果 $\epsilon' = -8.6 - i1.33$ を用いた。 ϵ' から計算される $1/L'$ は2040(cm)で $L' = 4.79(\mu m)$ なのに対して $1/L^M$ は3840(cm), $L^M = 2.60(\mu m)$ となり10.6(μm)での結果とは逆に表面凹凸が主たる減衰を与えるようになる。全てを考慮した伝搬距離は L' より1/3程度に減じて $L^{TOT} = 1.70(\mu m)$ となる。したがってこのような可視光域では表面凹凸はSPの伝搬距離を決める第一要因となる。

表5-4 凹凸パラメータから計算した L^M と L^{TOT} ($\lambda = 632.8nm$)

σ (nm)	δ (nm)	$1/L^M$ (cm ⁻¹)
50	1.55	3.17
120	1.41	13.4
300	1.12	39.5
550	1.35	137
1000	2.15	733
1800	3.10	2920
$1/L^M$ (cm ⁻¹)合計		3840

5-4 まとめ

散乱光測定を行うことによって、Kretschmann配置で平坦ガラス基板上的銅膜とフッ化カルシウム膜上の銅膜の表面凹凸パラメータ σ, δ を決定した。その結果平坦ガラス基板上的銅膜の δ は1(nm)程度となったが、フッ化カルシウム下地膜上の銅膜のものは1.5(nm)程度となり表面凹凸の強調が起こった。また平坦基板上的ものでは見られなかった、表面凹凸 $\sigma/\delta = 50(nm)/1.55(nm)$ が新たに生成されていることが明らかとなった。

Millsの理論³⁾を用いて伝搬距離にたいする表面凹凸の影響を検討した。その結果波長10.6(μm)では表面凹凸によるSPの減衰は、ほとんど生じないことが明らかとなった。しかし波長632.8(nm)での同様の検討においては表面凹凸によるSPの減衰は、銅の誘電損に起因する減衰の2倍程度になりSPの伝搬距離を決定する主要因となる。

5-5 参考文献

- 1) F. Varnier, N. Miyani and G. Rasiguni: J. Vac. Sci. Technol. **7**(1989)1289
- 2) G. Rassigni, F. Varnier, M. Rasiguni, J. P. Palmari and A. Llebaria: Phys. Rev.
- 3) D. L. Mills: Phys. Rev. B **12**(1975)4036
- 4) E. Kröger and E. Kretschmann: Z. Phys. **237**(1970)1
- 5) Y. Naoi and M. Fukui: J. Phys. Sci. Jpn. **58**(1989)4511
- 6) Y. Okuno, M. Fukui and Y. Shintani: Surf. Sci. **271**(1992)201

第6章 結論

6-1 結論

S Pの界面局在性、高いエネルギー密度を積極的に利用した新しい光学素子 — AgranovichとLeskova¹⁾が理論計算によって示したS Pを使った多安定光学素子や、S Pを使うことで光を直接使用する場合に比べて1000倍以上も効率が良くなる光双安定素子²⁾— は、試作開発段階まできている。しかしS Pを物性測定のための手段として利用する研究は多くの研究者によってなされているにもかかわらず、S P自体の基本的な特性研究はほとんどなされていない。例えば、ATR測定で生じるS P共鳴吸収応答を用いて金属蒸着膜の誘電率測定等は広く行われているが、S Pの基礎的な研究はOtto³⁾、KretschmannとRaether⁴⁾によるATR配置でのS P特性等、数えるほどしかなくほとんど行われていない。特にAgranovichとLeskovaが提唱しているS Pの伝搬を利用した素子に必要なS Pの伝搬特性の測定評価方法について、系統だって研究したものはない。S P伝搬に関する最も系統だった研究はZhizhinら⁵⁾のものがあげられるが、彼らにしてもS P伝搬界面を構成する銅膜の誘電率測定と伝搬距離の測定を独立に行い、両者から得られる伝搬距離の比較検討などは行っていない。

本研究においては、S Pの基本的な性質をATR配置におけるS P特性の検討、伝搬距離の測定評価を通じて明らかにしてきた。

まず始めにS Pを励起する為に最も良く使われているATR配置で、プリズム、金属、空気からなる3媒質構造の分散計算を行った。計算は角度走査ATR信号信号を意味する、角振動数 ω が実数で界面方向の波数 $k_{||}$ が複素数の条件の下に行い、その結果SM、VMという2つの解を得た。このような解はFergusonら^{6,7)}によっても報告されている。彼らはKretschmann配置の金属膜厚 $d < 46.8(\text{nm})$ 、Otto配置の空気層厚 $h < 944(\text{nm})$ の範囲で生じるSMの電磁場の増幅について、上記条件の範囲内で有効な説明を行っていないが、本研究では ω 実数 $k_{||}$ 複素数の条件の下で説明づけることができた。物理的に意味のある解は、 $d > 46.8(\text{nm})$ 、 $h > 944(\text{nm})$ の範囲のSMとVMであり、ATR信号との比較からATR信号はVM特性を反映していることが明らかとなった。また金属内部の電界強度の最大値はATR信号のS P共鳴ディップと必ずしも一致しないことが分かった。

つぎに、平坦ガラス基板上に作製した銅蒸着試料で伝搬距離Lの測定を行った。それと平行して、近赤外域での多波長によるATR測定から銅の誘電率測定⁸⁾を行い、試料固有のプラズマ角周波数 ω_p と電子緩和時間 τ を決定した。それらから計算によって求めた伝搬距離は直接測定値と良く一致し、Lを銅膜の誘電率で評価できることが明らかとなった。Lの測定値は1.8(cm)から3.8(cm)の範囲で得られたが、このようにLの値にばらつきがある原因は、試料ごとの誘電率が異なる点にあることが分

かった。試料作製時の蒸着速度を制御することで、 τ の蒸着速度依存性が明らかとなった。蒸着速度が速くなると、 τ が大きな値となりLの長くなる結果となった。

平坦ガラス基板上に銅を蒸着した試料のLと、フッ化カルシウム下地膜上の銅膜のS P伝搬距離L'の比較を行った。フッ化カルシウム下地膜の影響でL'はLに比べて短い値となり、L'の減少割合はフッ化カルシウム膜厚の増加に伴い大きくなった。誘電率測定の結果、ガラス基板上の試料の誘電率とフッ化カルシウム下地膜上のそれが異なることが明らかとなり、Lと比較したL'の減少は、フッ化カルシウム下地膜の影響によって銅の誘電率が変化したことで説明できた。しかしフッ化カルシウム下地膜を持った銅の ω_p 、 τ の値を詳しく検討するためには、電子の密度および有効質量の測定を行う必要があり、今後の課題である。

Kretschmann配置で銅-空気界面からの散乱光測定を行い⁹⁾、フッ化カルシウム下地膜が銅の表面凹凸に及ぼす影響を検討した。ガラス基板上の銅膜の凹凸振幅 δ が1(nm)程度なのに対して、フッ化カルシウム下地膜を持つもの銅膜の δ は1.5(nm)程度となり凹凸の強調が起こった。またガラス基板状では見られなかった $\sigma(\text{nm})/\delta(\text{nm}) = 50/1.55$ の凹凸が生じていることが明らかとなった。

Mills¹⁰⁾の理論を用いて、表面凹凸がLに与える影響を評価した。その結果、これらの表面凹凸は赤外波長域(10.6 μm)で励起されるS PのL'には影響しないが、可視光域(632.8nm)ではS Pの主たる減衰要因となり、L'は凹凸を考慮していないものと比較して1/3程度に減少することを明らかにできた。

本研究で得た結果を箇条書きにして整理する。

- ATR信号に含まれるS P共鳴ディップは、3層分散解のVMによって評価できる。
- Lは蒸着速度に依存し、試料の誘電率によって評価できる。
- フッ化カルシウム下地膜はLを減少させるが、試料の誘電率変化のみで説明できる。
- 波長10.6(μm)ではLに対する表面凹凸の影響は無視できるが、632.8(nm)では主たる減衰要因となる。

本研究では、炭酸ガスレーザー波長(10.6 μm)での2-プリズム法を使ったS P伝搬測定観測系が新たに開発された。この測定観測系はS P伝搬距離測定のみならず、S Pの伝搬特性を利用した光学素子の特性評価、金属-空気界面に設置した物質の物性評価等にも利用することができる優れたものである。この系を用いて測定した伝搬距離を評価するために試料誘電率の測定を行い、誘電率による伝搬距離評価方法が確立できた。この結果S Pの伝搬特性を決定づけるものが試料誘電率のみであることが明らかにできた。これによって本研究の目的は達成できた。これらの測定系、評価法は、S P伝搬特性を利用した光学素子開発の基礎技術として生かされるであろう。

6-2 参考文献

- 1) V. M. Agranovich and T. A. Leskova: Progress in Surf. Sci. **29**(1988)169
- 2) T. Okamoto, M. Haraguchi and M. Fukui: J. Phys. Soc. Jpn. **61**(1992)1549
- 3) A. Otto: Z. Physik **216**(1969)398
- 4) E. Kretschmann and H. Raether: Z. Naturforsch. **23a**(1968)2135
- 5) G. N. Zhizhin, M. A. Moskalova, E. V. Shomina and V. A. Yakovlev: Surface Polaritons, ed. V. M. Agranovich and D. L. Mills (North-Holland, Amsterdam, 1982)P93
- 6) P. Ferguson, F. R. Wallis: Surf. Sci. **76**(1978)483
- 7) P. E. Ferguson, F. R. Wallis and G. Chauvet: Surf. Sci. **82**(1979)255
- 8) P. B. Johnson and R. W. Christy: Phys. Rev. **B6**(1972)4370
- 9) Y. Naoi and M. Fukui: J. Phys. Sci. Jpn. **58**(1989)4511
- 10) D. L. Mills: Phys. Rev. **B12**(1975)4036

謝辞

本研究の遂行と論文作製に際し、終始懇切なる御指導および御教示を賜った徳島大学工学部光応用工学科 工学博士 福井萬壽夫教授に深甚なる感謝の意を表します。

本研究の遂行と論文作製に際し、終始懇切なる御教示を賜った徳島大学工学部光応用工学科 Ph.D 西岡一水教授ならびに徳島大学工学部共通講座 理学博士 金城辰夫教授に深甚なる感謝の意を表します。

本研究の遂行に際し、懇切なる御指導および御教示を賜った徳島大学工学部光応用工学科 工学博士 原口雅宣講師に深甚なる感謝の意を表します。

また本研究の遂行に際し、惜しめない協力を賜った徳島大学工学部電気電子工学科 桑原稔技官に感謝いたします。そして論文作製に際し、協力していただいた徳島大学工学研究科博士後期課程奥野雄太郎氏、2-プリズム法の実験および結果の解析の一部を共同で行った徳島大学工学部電子工学科高林正和氏（現徳島大学工学研究科博士後期課程）、井上幸生氏（現徳島大学工学研究科修士課程）、林哲也氏、他徳島大学大学院工学研究科物性デバイス講座の学生諸君に感謝いたします。

業績

発表年月	講演報告題目および発表学会	共同研究者
平成1年10月	長距離伝搬表面ポラリトンの伝搬距離 電気系学会四国支部連合大会	福井萬壽夫
平成2年10月	銅蒸着膜上の表面ポラリトンの 伝搬距離の測定 電気系学会四国支部連合大会	福井萬壽夫
平成3年3月	表面プラズモンポラリトンの伝搬特性 日本物理学会1991年春の分科会講演	原口雅宣、福井萬壽
平成3年10月	L-S Pにおける薄膜誘電率の影響 第52回応用物理学会学術講演会	高林正和、福井萬壽
平成3年11月	10 μ m帯の金属蒸着膜の誘電率測定と 表面ポラリトンの伝搬距離 電気系学会四国支部連合大会	原口雅宣、福井萬壽夫
平成4年9月	表面ポラリトンの伝搬距離の試料依存性 -作製時の蒸着速度依存性 第53回応用物理学会学術講演会	原口雅宣、福井萬壽夫
平成4年10月	表面ポラリトンの伝搬距離の試料依存性 -作製時の蒸着速度依存性 電気系学会四国支部連合大会	原口雅宣、福井萬壽夫
平成4年10月	対称三層構造における 長距離伝搬モードについての研究 電気系学会四国支部連合大会	高林正和、原口雅宣 福井萬壽夫

平成4年10月	プリズム上の金属薄膜における ATR信号の基礎的考察 電気系学会四国支部連合大会	井上幸生、原口雅宣 福井萬壽夫
平成5年3月	対称薄膜構造の導波光および 表面ポラリトン 第40回応用物理学関係連合講演会	高林正和、原口雅宣 福井萬壽夫
平成5年10月	対称薄膜構造における導波モードの 伝搬距離の膜厚依存性 電気系学会四国支部連合大会	高林正和、原口雅宣 福井萬壽夫
平成5年10月	ATR配置におけるSP分散式の解I 日本物理学会1993年秋の分科会講演	井上幸生、原口雅宣 福井萬壽夫
平成5年10月	ATR配置における反射光強度の 空間分布および時間分解 電気系学会四国支部連合大会	丹下耕志、原口雅宣 福井萬壽夫

研究論文題目および発表学会誌	共同研究者
Studies on surface polaritons in ultrathin films sandwiched by identical dielectrics J. Phys. Soc. Jpn 61 (1992)2550	M. Takabayashi, M. Haraguchi M. Fukui
Surface optic waves in ultrathin films bounded by identical slightly lossy materials J. Phys. Soc. Jpn 62 (1993)2719	M. Takabayashi, M. Haraguchi M. Fukui
Surface polaritons in ATR geometry J. Phys. Soc. Jpn 63 (1994)324	Y. Inoue, M. Haraguchi M. Fukui
Propagation length of surface polaritons J. Phys. Soc. Jpn (in press)	M. Haraguchi, M. Fukui

